

**Rastertunnelmikroskopische Untersuchung
der Kondensation und Grenzschichtbildung
von Ag und Cu auf Si(111)**

DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Fakultät für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Stephan Tosch
aus
Essen

1989



**Rastertunnelmikroskopische Untersuchung
der Kondensation und Grenzschichtbildung
von Ag und Cu auf Si(111)**

DISSERTATION
zur
Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Fakultät für Physik
und Astronomie
an der Ruhr-Universität Bochum

von
Stephan Tosch
aus
Essen

Dissertation eingereicht am

30.1.1989

Tag der mündlichen Prüfung

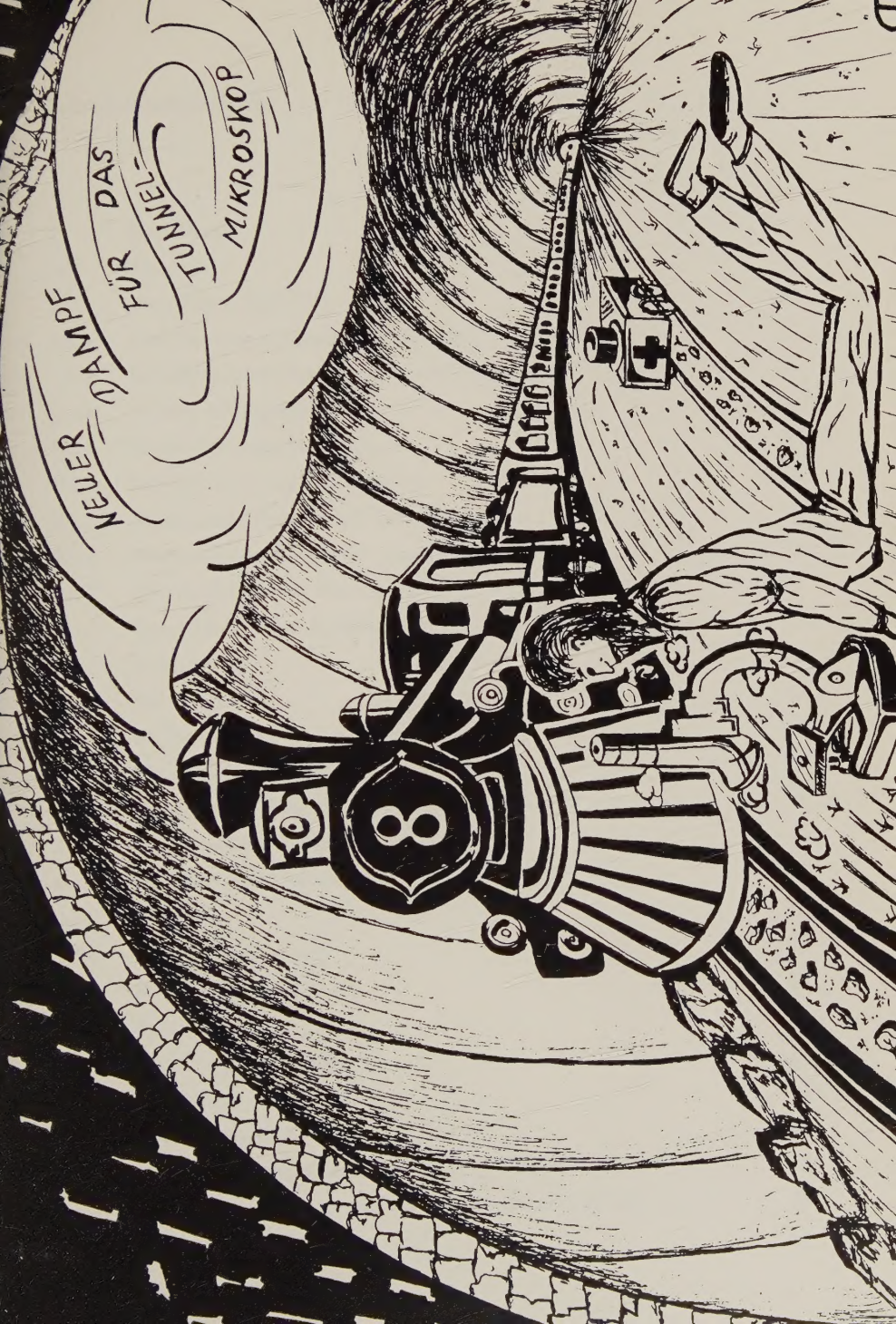
27.4.1989

Referent

Prof. Dr. H. Neddermeyer

Korreferent

Prof. Dr. J. Pelzl



NEUER
DAMPE
FÜR
TUNNEL-
MIKROSKOP

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung	1
2.	Theorie	6
2.1	Grundlagen des STMs	6
2.1.1	Die Theorie von Tersoff und Hamann	7
2.1.2	Der allgemeinere Ansatz von Feuchtwang	11
2.1.3	Weitere Lösungsansätze	12
2.1.4	Lokale Tunnelspektroskopie	13
2.2	Kondensation und Keimbildung	18
2.2.1	Atomistische Prozesse auf Oberflächen	18
2.2.2	Wachstumsformen aus der Dampfphase	19
2.2.3	Thermodynamische Beschreibung	20
3.	Experimenteller Aufbau	23
3.1	Konzept	23
3.2	Vakuumsystem	24
3.3	Aufdampfquelle	26
3.4	Mechanischer Aufbau des Mikroskops	27
3.5	Regelung und Ablaufsteuerung	29
3.6	Daten- und Bildverarbeitung	33
4.	Proben- und Spitzenpräparation	37
4.1	Proben	37
4.1.1	Substrataufbereitung	38
4.1.2	Metallkondensation	39
4.2	Tunnelspitze	40
4.2.1	Bedeutung für Messungen	41
4.2.2	Herstellung	43
4.2.3	In-situ Formierung	44
5.	Die Rekonstruktionen der Si(111)-Fläche	46
6.	Ergebnisse von Ag und Cu-Kondensaten auf Si(111)	50

6.1	Vorbemerkungen	50
6.2	Submonolagenschichten bei Raumtemperatur	52
6.2.1	Nukleation von Cu und Ag	52
6.2.2	Spektroskopie am Ag/Si(111)7x7-Interface	64
6.3	Phasenübergang und Rekonstruktion	69
6.3.1	Si(111) "5x5" - Cu	69
6.3.2	Si(111) $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ - Ag	77
6.4	Wachstum bei höheren Bedeckungen	86
6.4.1	3ML Cu bei RT und 560°C	86
6.4.2	3ML Ag bei RT und 500°C	91
7.	Diskussion	96
7.1	Ag- und Cu-induzierte Rekonstruktionen	96
7.1.1	Si(111) "5x5" - Cu	96
7.1.2	Si(111) $\sqrt{3}x\sqrt{3}R30^\circ$ - Ag	100
7.2	Wachstum bei RT	105
7.2.1	Kondensation auf Si(111)7x7	105
7.2.2	Weiteres Wachstum	108
7.3	Wachstum bei höheren Temperaturen	110
8.	Zusammenfassung	112
9.	Literaturverzeichnis	114
10.	Veröffentlichungen der Ergebnisse	121
11.	Anhang: Weitere STM-Ergebnisse	123
11.1	Kondensation von K auf Si(111)7x7 RT	123
11.2	Atomare Struktur der Si(110)-Rekonstruktion	125
11.3	Hochaufgelöste Messungen an Au(111)	128

Abkürzungsverzeichnis:

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Atomic force microscope; modifiziertes STM zur Messung atomarer Kräfte
ARUPS	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy)
C_j	Geometrische Konstanten
CCT	STM Konstantstrombild (constant current topography)
CH	"cornerholes", Vertiefungen in den Ecken der Si(111)7x7-Elementarzelle
CI	STM Strombild, $I(U_{Spectr.}) _{z=const}$ abh. vom Ort aufgetragen (current image)
CMTA	constant momentum transfer averaging, Rechenmethode zur Analyse von LEED-Daten
DAS	Strukturmodell der 7x7-Rekonstruktion (dimer adatom stacking fault)
DB	nicht abgesättigtes Si-Orbital (dangling bond)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
$E_{\mu(\nu)}$	Energie des Zustandes $\psi_{\mu(\nu)}$ ohne Tunnelprozeß
$f(E)$	Fermifunktion
FEM	Feldelektronenmikroskopie
FH	Faulted half; Elementarzellenhälfte der Si(111)7x7 mit Stapelfehler
FIM	Feldionenmikroskopie
G	Bildungsenthalpie (Kap. 2.2)
$\vec{G}$	reziproker Gittervektor (Kap. 2.1)
$G(R_{eff})$	Funktion des effektiven Spitzenradius (Kap. 2.1)
I	Tunnelstrom
IPS	Inverse Photoemission (inverse photoemission spectroscopy)
ISS	Ionenstreuungsspektroskopie (ion scattering spectroscopy)
k	Wellenvektor
$k_{ }$	Oberflächenwellenvektor
k_B	Boltzmann-Konstante
LDOS	Lokale Zustandsdichte (local density of states)
LEED	Beugung langsamer Elektronen (low energy electron diffraction)
$M_{\mu\nu}$	Übergangsmatrixelement zwischen den Elektrodenzuständen ψ_μ

	und ψ_ν
ML	Monolage(n)
$N(E_F)$	Zustandsdichte am Fermi-niveau
n	Teilchenzahl
PED	Photoemission diffraction
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
S_j	Oberfläche j
SEXAFS	Surface extended X-ray adsorption fine structure
SK	Stranski-Krastanov-Wachstum (Inselbildung auf einer Zwischenschicht)
STM	Rastertunnelmikroskop (scanning tunneling microscope)
TED	Transmissionselektronenbeugung (transmission electron diffraction)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
U	Spannung zwischen den beiden Elektroden (Spitze und Probe)
U_0	Kennzeichnet bei Messungen von CCT und $I(U)$ -Kurve die Regelspannung
UHV	Ultrahochvakuum
UH	Unfaulted half; Elementarzellenhälfte der Si(111)7x7 ohne Stapelfehler
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
z	Komponente von $\vec{r} = r(x, y, z)$ senkrecht zur Probenoberfläche
$1/\kappa$	Abklinglänge
μ	Chemisches Potential
Ω	Volumen
ρ	Zustands- oder Teilchendichte
σ	Leitfähigkeit
Θ	Bedeckung (außer in Kap. 2)
Θ_{Sat}	Sättigungsbedeckung
ζ	freie Oberflächenenergie
$\sqrt{3}$	Kurz für $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Rekonstruktion

1. Einleitung

Der Leser ist der eigentliche Erzeuger
des Buches, denn sein Hunger hat es
hervorgebracht.

H. Lhotzky

1. Einleitung

Das Verständnis von Struktur und elektronischen Eigenschaften von Oberflächen ist ein wichtiges Gebiet der Festkörperphysik. Den vermutlich größten Fortschritt der letzten Jahre stellt die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (allg. mit STM $\equiv$ scanning tunneling microscope abgekürzt) von Binnig und Rohrer dar [1], mit der Oberflächenstrukturen atomar aufgelöst im realen Raum analysiert werden können. Spätestens seit der Abbildung der rekonstruierten sauberen Si(111)-Fläche [2] hat diese Meßmethode ein breites Interesse geweckt. Mit Beugungsmethoden und Elektronenmikroskopie war es schon früher möglich, Strukturinformationen zu gewinnen, jedoch zeigte sich, daß darüber hinaus die möglichen Anwendungsgebiete weit über eine reine Ergänzung bisheriger Oberflächenmeßmethoden reichen.

Das dem STM zugrunde liegende Prinzip ist verblüffend einfach. Eine scharf zulaufende Metallspitze wird bis auf einen Abstand von der Größenordnung 1 nm an die zu untersuchende Oberfläche gebracht (Abb. 1.1). Legt man eine Spannung zwischen Spitze und Probe an (typisch 10 mV...2 V), fließt aufgrund der Überlappung der Wellenfunktionen der beiden Elektroden ein Strom. Dieser läßt sich mit dem quantenmechanischen Vakuum-Tunneleffekt beschreiben und hängt näherungsweise exponentiell vom Abstand der Elektroden ab. Regelt man



1. Einleitung

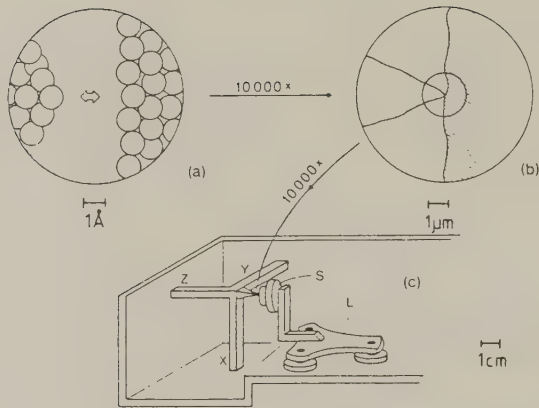


Abb. 1.1 Vereinfachte Darstellung der STM-Geometrie. Die Bewegung der Spitze in alle Raumrichtungen wird über 3 piezoelektrische Wandler (x, y, z) gesteuert. Spitze und Probe sind in drei um jeweils 10^4 vergrößerten Abbildungen zu sehen [3].

über den Abstand den Strom auf einen konstanten Wert und fährt gleichzeitig in einem Raster über die Oberfläche, so gibt die vertikale Bewegung der Spitze ein elektronisches Abbild der Oberfläche. Dieses wird i.a. als CCT (constant current topograph) bezeichnet. Die hohe Auflösung beruht einerseits auf einer Präparation einer Spitze, bei der im Idealfall der Hauptanteil des Tunnelstroms nur über ein Atom fließt, andererseits auf der starken Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms. Lateral liegt die Auflösung im $\text{\AA}$ -Bereich, vertikal kann sie einige hundertstel $\text{\AA}$ betragen. Im STM ist es möglich, mechanisch auf ein einzelnes Atom zu positionieren, dessen Eigenschaften man aus der Wirkung auf Ströme oder sogar Kräfte bestimmt. Ebenso kann die Oberflächenstruktur, d.h. die Anordnung der Oberflächenatome, reell abgebildet werden. Dabei ist zu bedenken, daß das STM kein geometrisches Abbild der Oberfläche liefert, das z.B. unmittelbare Rückschlüsse auf den Ort der Atome bzw. Atomkerne zuläßt. Da die Festkörperatome als quantenmechanische Gebilde betrachtet werden müssen, ist die CCT sowohl abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Probe, als auch der Spitze.

1. Einleitung

Bereits zehn Jahre zuvor wurde von Young ein ähnliches Instrument [4] zur Rauigkeitsanalyse polierter Metallflächen entwickelt. Aufgrund mangelnder mechanischer Stabilität und geringem Auflösungsvermögen, das zwei Größenordnungen schlechter als das des STMs war, wurde die Entwicklung wahrscheinlich nicht fortgesetzt, zumal die Möglichkeiten, die sich aus der Entwicklung des STMs ergeben haben, vorher nicht absehbar waren. Ebenso gab es schon früher mit der Feldionenmikroskopie (FIM) eine Methode, einzelne Oberflächenatome atomar abzubilden [5]. Einschränkend ist jedoch die Notwendigkeit, ausschließlich Proben zu analysieren, die sich in Form einer Spitze von einigen hundert Å präparieren lassen und auch bei Feldstärken von $\sim 10^8$ V/cm stabil bleiben.

Bevor die untersuchten Systeme zur Sprache kommen, seien noch einige Weiterentwicklungen des STMs genannt, die die hohe Bandbreite der Anwendungen demonstrieren. Entwicklungen, die keine atomare Auflösung erfordern sind z.B. die Potentiometrie an Supraleitern [6,7] oder die Abbildung mikrofabrizierter (geätzter) Strukturen [8]. Ebenso sind Vakuumbedingungen nicht grundsätzlich erforderlich; abhängig von der Anwendung ist ein Betrieb an Luft oder in einem Elektrolyten möglich [9]. Ist die Spitze mechanisch stabiler als die Probe, so kann mit der Spitze die Oberfläche durch Berührung oder hohe Feldstärken modifiziert werden [10,11]. Damit ist ein Einsatz des STMs in der Lithographie denkbar. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung als Datenspeicher. Wegen der hohen Positioniergenauigkeit könnten große Speicherdichten erreicht werden.

Ein Nachteil des STMs ist die Beschränkung auf halbleitende oder leitende Proben. Isolatoren müssen dagegen mit einem Metallfilm überzogen werden, bevor Messungen erfolgen können [12]. Diese Einschränkung besteht für das AFM (atomic force microscope) dagegen nicht, da mit dem AFM Änderungen der atomaren Anziehungskräfte gemessen werden [13,14]. Atomare Struktur- und Bindungsanalysen an leitenden und isolierenden Substanzen sind ebenso möglich wie auch die Analyse von Oberflächenresonanzen mit Schwingungsspektroskopie. Beeinträchtigend wirkt sich der direkte Kontakt zwischen Sonde

1. Einleitung

und Probe aus, denn die Probe kann während des Meßvorgangs modifiziert oder zerstört werden.

Bemerkenswerte Anwendungserfolge sind auf dem Gebiet der oberflächenphysikalischen Untersuchung von Metall- und Halbleitersystemen erzielt worden. Seit der oben genannten Identifizierung der Adatomstruktur der Si(111)7x7-Oberfläche von Binnig et al. sind neben III/V-Halbleitern [15] und metallinduzierten Oberflächenrekonstruktionen von Halbleitern [16] auch katalytische Experimente an Metallen [17] und Halbleitern [18] durchgeführt worden. Die erreichbare Auflösung wurde inzwischen mittels der Abbildung dichtgepackter ((111)-orientierter) Metallflächen [19,20] demonstriert (siehe auch Kap. 11.3).

Motivierend für diese Arbeit war einerseits die apparative Mitentwicklung des STMs und seiner meßtechnischen Möglichkeiten, andererseits diese Möglichkeiten zur Analyse der Struktur und elektronischen Eigenschaften von Metall-Halbleitersystemen, die u.a. auch in unserer Gruppe mit Beugungsexperimenten untersucht wurden, einzusetzen. Metall-Halbleitersystemen gilt in Bezug auf technische Anwendungen seit längerer Zeit ein wachsendes Interesse. In elektronischen wie auch in integrierten Schaltungen existieren diese Grenzflächen als Kontakte oder Leiterbahnen. Mit zunehmender Miniaturisierung dieser Bauelemente und Strukturbreiten von weit weniger als 100 nm wird ein grundlegendes Verständnis atomarer Prozesse wichtig, um dem Wunsch nach chemischer Stabilität, gutem Langzeitverhalten, Korrosionsbeständigkeit etc. nachzukommen. Für diese Aufgaben scheint die Rastertunnelmikroskopie mit ihrer extrem hohen Auflösung, den Möglichkeiten zur Analyse elektronischer Zustände und der Unabhängigkeit von periodischen Strukturen geradezu prädestiniert. Ziel dieser Arbeit sollte es sein, Rekonstruktionen, Diffusions- und Wachstumsprozesse der beiden Edelmetalle Ag und Cu auf einem Si(111)7x7-Substrat im STM zu analysieren. Da die beiden Metalle eine ähnliche Elektronenstruktur, aber auch eine sehr unterschiedliche Reaktivität aufweisen, schien dieser Vergleich besonders lohnenswert.

1. Einleitung

Als diese Arbeit 1985 begann, war das STM noch im Entwicklungsstadium [21]. So mußten noch viele Detailprobleme gelöst werden, bevor die vielfältigen Möglichkeiten des STMs genutzt werden konnten. Nachdem die ersten topographischen Messungen an sauberen Si(111)-, Si(211)- und Si(110)-Flächen ebenso wie spektroskopische Analysen sehr vielversprechend waren (zusammengefaßt in [22] dargestellt), konnten kompliziertere Oberflächen wie Metall-Halbleiter-Systeme untersucht werden. Das folgende Kapitel behandelt theoretische Modelle des Tunneleffekts, wie er beim STM auftritt, und gibt einen Einblick in die grundsätzlichen Vorgänge bei der Keimbildung. Nach einer verkürzten apparativen Beschreibung (siehe auch [22]), wird der Einfluß der Tunnelspitze erörtert. Eine Strukturbeschreibung der Si(111)-Rekonstruktionen ist zum Verständnis der nach Wachstumsarten gegliederten Ergebnisse notwendig. Anschließend werden die Resultate mit aktuellen Veröffentlichungen verglichen und diskutiert. Im Anhang findet sich noch eine kurze Darstellung weiterer erfolgreicher STM-Analysen, deren ausführliche Darstellung aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.

2. Theorie

2.1 Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Zur Rastertunnelmikroskopie existiert zur Zeit noch keine universelle Theorie. Eine solche Theorie muß sowohl die geometrische und elektronische Struktur der Probe als auch der Spitze beinhalten. Letztere ist i.a. in ihrer genauen Struktur unbekannt. Da aber mit dem STM eine hohe laterale Auflösung erzielt werden kann, geht man davon aus, daß der Tunnelstrom über ein einzelnes Atom oder einen kleinen Cluster auf dem vordersten Teil der Spitze fließt. So verwenden alle bisher entwickelten Modelle eine solche oder ähnliche Näherung. Diese sehr spezielle Elektrodengeometrie läßt Interpretationen mit verwandten Geometrien wie der Feldemission oder Modellen für planares Tunneln nur bedingt zu. Bei der Feldemission [23] wird in einer eindimensionalen Theorie ein freier Zustand als Endzustand angenommen. Stromdichteberechnungen wie von Fowler-Nordheim [24] können damit nur bei größeren Spannungen Anwendung finden. Modelle für planares Tunneln oder Punktkontakte [25,26] berücksichtigen nicht die besondere Geometrie der Spitzenelektrode, bei der die Form der Potentialbarriere vom Polwinkel abhängen kann.

Die bisher veröffentlichten Theorien lassen sich hauptsächlich in zwei Gruppen einteilen:

- (a) Separierbare Einteilchen- und reine eindimensionale Modelle, die exakt, in WKB-Näherung oder rein numerisch gelöst werden, z.B. [27].
- (b) Mehrdimensionale Theorien, die auf einem Störungsansatz von Bardeen aufbauen [28].

Die in den beiden folgenden Abschnitten vorgestellten Modelle basieren auf (b) und vermitteln ein fundamentales Verständnis des Tunnelprozesses bei kleinen Spannungen. Danach werden weitere Ansätze kurz beschrieben. Den Abschluß

2.1.1 Die Theorie von Tersoff und Hamann

bildet eine Diskussion der lokalen Tunnelspektroskopie, deren Ergebnisse mit gemessenen Strom-Spannungs- $(I(U))$ -Kennlinien in Kap. 7 verglichen werden. Um den Umfang zu begrenzen, wird das Auflösungsvermögen [29,22] des STMs hier nicht behandelt.

2.1.1 Die Theorie von Tersoff und Hamann

Eine wichtige Arbeit auf diesem Gebiet ist die theoretische Beschreibung von Tersoff und Hamann [30,31], deren Ansatz mit dem Baratoffs [32] identisch ist. Aufbauend auf einem Störungsansatz von Bardeen [28,33] stellen sie den Tunnelprozeß, wie er beim STM auftritt, transparent und grundlegend dar. Die Ergebnisse konnten erfolgreich auf einige Messungen an Metalloberflächen angewendet werden. Ein Beispiel findet man am Ende dieses Abschnitts.

Der Tunnelstrom läßt sich in erster Ordnung nach Bardeen schreiben als:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] \delta(E_\mu - E_\nu). \quad (2.1)$$

Dabei bedeuten:

$M_{\mu\nu}$	Übergangsmatrixelement zwischen den Elektrodenzuständen ψ_μ und ψ_ν
$E_{\mu(\nu)}$	Energie des Zustandes $\psi_{\mu(\nu)}$ für $I = 0$
$f(E)$	Fermifunktion
U	Spannung zwischen den beiden Elektroden

Die Deltafunktion beschränkt das Tunneln auf elastische Übergänge (womit u. a. Phononenstreuung ausgeschlossen wird), außerdem wird ein vernachlässigbarer Einfluß des Bildladungspotentials vorausgesetzt. Um Bardeens Formalismus anzuwenden, dürfen sich die Zustände beider Elektroden nur schwach überlappen, d.h. die Wechselwirkung der Elektroden ist minimal, das Oberflächenpotential der einen Elektrode bleibt von der Anwesenheit der zweiten uneinflusst. Ein weiterer Term für den Tunnelstrom in entgegengesetzter Richtung, wie er bei hohen Temperaturen auftritt, kann ohne wesentliche Beschränkung vernachlässigt werden, da STM Experimente normalerweise bei Raumtemperatur (RT) oder tieferen Temperaturen ausgeführt werden. Sind Anfangs- und

2.1.1 Die Theorie von Tersoff und Hamann

Endzustände nahe der Fermienergie (E_F), d.h. begrenzt man die Spannung zwischen den Elektroden auf einige 10 mV (eine typische Spannung zwischen Spitze und Probe für Messungen an Metalloberflächen) läßt sich (2.1) weiter vereinfachen:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 U \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.2)$$

Für die Berechnung von $M_{\mu\nu}$ müssen jetzt nur noch Zustände bei E_F berücksichtigt werden. Bardeen zeigte, daß mit

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad (2.3)$$

das Matrixelement durch einen Stromdichteoperator ausgedrückt werden kann, der über eine beliebige Fläche zwischen den Elektroden integriert wird. Da beim STM die beiden Elektroden Probe und Tunnelspitze sind, wird zur Berechnung von $M_{\mu\nu}$ für die Probe ein allgemeiner Ausdruck in Form einer Wellenfunktion für eine periodische Oberfläche bei vernachlässigbarem Potential gewählt:

$$\psi_\nu = \Omega_{Probe}^{-1/2} \sum_G a_g \exp \left[\sqrt{(k^2 + |\vec{k}_G|^2)} \cdot z \right] \exp(i\vec{k}_G \cdot \vec{r}) \quad (2.4)$$

mit

Ω_{Probe}	Probenvolumen
$1/k$	Abklinglänge der Wellenfunktion, $k = 1/\hbar\sqrt{2m\Phi}$, Φ Austrittsarbeit
$\vec{k}_G$	$\vec{k}_G = \vec{k}_\parallel + \vec{G}$, $\vec{k}_\parallel$ Oberflächenwellenvektor, $\vec{G}$ reziproker Gittervektor
a_G	Konstanten
z	Komponente von $\vec{r} = r(x, y, z)$ senkrecht zur Oberfläche

Da die mikroskopische Struktur der Spitze gewöhnlich unbekannt ist, erscheint ein allgemeiner Ausdruck wie im Falle der Probe nicht nützlich. Eine sinnvolle Näherung ist die Annahme einer s-Wellenfunktion. Für ein metallenes Spitzenmaterial wie etwa Wolfram, das einen glatten Zustandsdichteverlauf der beim Tunneln dominierenden s-Zustände aufweist, und dem Idealfall eines einatomaren Tunnelübergangs ist diese Annahme eine brauchbare Näherung.

Andererseits erhält man damit den Radiusparameter R des sphärischen Potentials (Abb. 2.1), der auch eine Abschätzung der experimentellen Auflösung

2.1.1 Die Theorie von Tersoff und Hamann

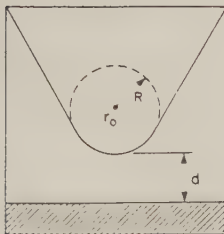


Abb. 2.1

Schema von Spitze und Probe zur Verdeutlichung von Abstand d , Krümmungsradius R und Spitzenposition $\vec{r}_0$ [30].

liefert, ψ_μ wird angesetzt als

$$\psi_\mu = \Omega_{\text{Spitze}}^{-1/2} c_t k R e^{kR} (k|\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-k|\vec{r} - \vec{r}_0|}. \quad (2.5)$$

Bei dieser Vereinfachung sind die Austrittsarbeiten ϕ der beiden Elektroden als identisch angenommen. Damit läßt sich das Matrixelement in Abhängigkeit von der Probenwellenfunktion ψ_ν berechnen und durch Einsetzen in (2.2) erhält man

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 U \phi^2 D_{\text{Spitze}}(E_F) R^2 k^{-4} e^{2kR} \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.6)$$

wobei D die Zustandsdichte pro Einheitsvolumen beschreibt. Diese Näherung ist kritisch zu sehen, denn bei einer stärkeren Winkelabhängigkeit des Tunnelstroms ($l \neq 0$ siehe auch Kap. 2.2) führt die Rechnung zu einem unbrauchbaren Resultat. Fließt der Tunnelstrom über viele Spitzenatome ($R \gg 1 \text{ \AA}$), wird die Rechnung ungenau.

Aus typischen Werten von Metallen erhält man für die Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Oberflächenzustandsdichte ρ :

$$\sigma \simeq 0.1 R^2 e^{2kR} \rho(\vec{r}_0, E_F),$$

$$\rho(\vec{r}_0, E) \equiv \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E), \quad (2.7)$$

mit σ in Ω^{-1} , Abstände in *a.u.* und Energien in *eV*. Nach Gleichung (2.4) ist $|\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \sim e^{-2kz}$ und mit $z = R + d$ wird:

$$\sigma \simeq e^{-2kd}. \quad (2.8)$$

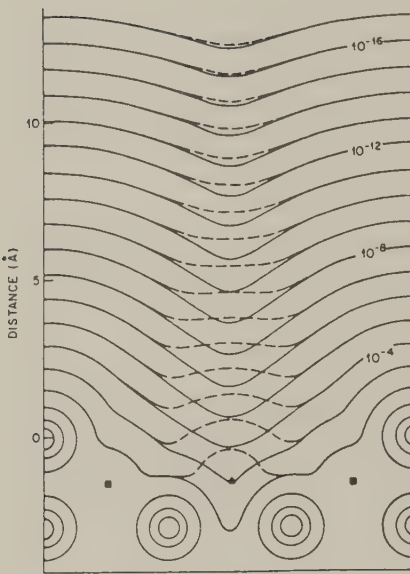


Abb. 2.2

Ladungsdichteverteilung für zwei unterschiedliche Modelle von $\text{Au}(111)3 \times 1$. Die gestrichelte (*durchgezogene*) Linie gibt den Verlauf für ein (*kein*) fehlendes Atom (gekennzeichnet durch ein Dreieck) in der zweiten Lage wieder. Die als Dreieck oder Quadrat gezeichneten Atome befinden sich in einer anderen Ebene als die mit einem Kreis dargestellten Atome [31].

Dies entspricht genau dem Ergebnis für den Fall des planaren Tunnelns zwischen zwei ebenen Metallflächen [34], was wegen der Vernachlässigung der Winkelabhängigkeit auch zu erwarten war. Die wesentliche Folgerung aus der Theorie ist jedoch der Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und lokaler Zustandsdichte ($\text{LDOS} \equiv \text{local density of states}$). Bei CCT-Messungen wird bei vorgegebener Spannung der Strom $I(z)$ durch Änderung der z -Komponente auf einen konstanten Wert eingestellt, während sich die Spitze über die Oberfläche bewegt. Geht man davon aus, daß die Form der Potentialbarriere in z -Richtung für alle Orte über der Probe gleich ist, erhält man $I \simeq \rho(x, y, E_F)$. Die Spitze fährt also entlang Konturen konstanter Zustandsdichte bei E_F . Eine entsprechende Rechnung für $\text{Au}(110)3 \times 1$ (Abb. 2.2) zeigt außerdem die Möglichkeiten zur Strukturanalyse auf. Hier wurde für zwei mögliche Modelle einer Oberflächenrekonstruktion die LDOS berechnet und aus dem Vergleich mit der experimentell gemessenen Korrugation kann indirekt eine Strukturbestimmung vorgenommen werden.

2.1.2 Der allgemeinere Ansatz von Feuchtwang

2.1.2 Der allgemeinere Ansatz von Feuchtwang

Anstatt eine spezielle Form der Spitze anzunehmen, drücken Feuchtwang et al. [35,36,37] den Tunnelstrom durch die Faltung spektraler Dichten der beiden Elektroden aus. Die Rechnung folgt dem Ansatz von Tersoff und Hamann, verzichtet aber auf die gravierende Vereinfachung eines sphärischen Spitzenpotentials. Definiert man die Dichte als

$$\rho(\vec{r}_\mu, \vec{r}_\nu, E) = \sum_i \psi_i(\vec{r}_\mu, E) \psi_i^*(\vec{r}_\nu, E) \delta(E - E_i), \quad (2.9)$$

erhält man für den Strom im Falle einer ebenen Elektrode:

$$I = \frac{e\pi\hbar^3}{m} \cdot \int dE [f_\mu(E) - f_\nu(E + eU)] \quad (2.10)$$

$$\times \int_S \int_S d^2\vec{r}_\mu d^2\vec{r}_\nu \frac{\partial^2}{\partial z_\mu \partial z_\nu} [\rho_{Spitze}(\vec{r}_\mu - \vec{r}, \vec{r}_\nu - \vec{r}, E) \rho_{Probe}(\vec{r}_\nu, \vec{r}_\mu, E)],$$

wobei sich die Spitze am Ort $\vec{r} = r(x, y, z)$ befindet. Damit ist eine Abhängigkeit der Tunnelbarriere vom Polwinkel eingeschlossen, womit auch Rechnungen mit realen Spitzen (z.B. einem Atomcluster) durchgeführt werden können. Verlangt man wiederum niedrige Temperaturen und eine kleine Spannung zwischen den Elektroden, ist die Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{e^2\pi\hbar^3}{m} \int_S \int_S d^2\vec{r}_\mu d^2\vec{r}_\nu \frac{\partial^2}{\partial z_\mu \partial z_\nu} [\rho_{Spitze}(\vec{r}_\mu - \vec{r}, \vec{r}_\nu - \vec{r}, E_F) \rho_{Probe}(\vec{r}_\nu, \vec{r}_\mu, E_F)]. \quad (2.11)$$

Die Integralgleichung ist analytisch nur lösbar, wenn die z -Komponente der Spitze festgehalten und damit die Dichtefunktion $\rho = \rho(E_F)$ vereinfacht wird. Für die bei den meisten Experimenten unbekannte Spitzenform muß eine praktische Berechnung von ρ ebenfalls Annahmen ähnlich denen von Tersoff und Hamann einschließen. Allerdings lassen sich auch Lösungen für $l \neq 0$ errechnen. Für Quantenzahlen $n \geq 3$ muß die Entartung zwischen s - und d -Zuständen berücksichtigt werden. In diesem Fall ist der Beitrag der d -Zustände zum Tunnelstrom ca. 10 %. Bei höheren Temperaturen ($T \geq RT$) sind in diesem Modell auch noch p -Zustände wesentlich beteiligt, da $k_B T$ vergleichbar wird mit der

2.1.3 Weitere Lösungsansätze

Energiedifferenz $\hbar^2 \pi^2 / 8mR^2$ (R =Spitzenradius) zwischen s- und p-Zuständen. Da im Modell für eine analytische Lösung $z = \text{const}$ nötig ist, ist damit eine allgemeine Interpretation von CCT-Daten ausgeschlossen. Dagegen wäre eine denkbare Anwendung das Video-STM, bei dem eine ebene Oberfläche mit hoher Geschwindigkeit abgerastert wird. Damit die Nachführung der Spitze in z -Richtung die Meßgeschwindigkeit nicht einschränkt, wird nur langsam auf einen mittleren Abstand zur Oberfläche geregelt und Stromänderungen in Abhängigkeit vom Ort registriert.

2.1.3 Weitere Lösungsansätze

Garcia et al. [38,39,29] berechnen in ihrem Ansatz den Strom zwischen zwei periodischen, korrigierten Metallen im Rahmen eines Jelliummodells und verwenden Lösungsmethoden aus der Elektronenbeugung. Eine Oberfläche ist stark korrigiert und repräsentiert die Spitze, die andere besitzt einen flachen Potentialverlauf mit abrupten Diskontinuitäten bei beiden Oberflächen. Da ebene Wellen zur Beschreibung verwendet werden, können strukturierte Oberflächen oder solche mit stark lokalisierten Zuständen nicht gut mit dem Modell behandelt werden. Der Ansatz ist strikt numerisch und gibt wenig physikalische Einsicht in die Vorgänge. Darüber hinaus können wegen der periodisch fortgesetzten Spitze Interferenzeffekte auftreten. Interessant ist ein Ergebnis: für den Tunnelstrom erhalten die Autoren:

$$I = U \frac{e\hbar}{2m} \cdot N(E_F) \cdot G(R_{eff}) \cdot \exp[-2.14kd], \quad (2.12)$$

mit

- $N(E_F)$ LDOS am Fermineiveau, typischer Wert bei Metallen $N(E_F) \approx 0.02 \text{ \AA}^3$,
- $G(R_{eff})$ Funktion des effektiven Spitzenradius, linear für $2 \text{ \AA} < R_{eff} < 10 \text{ \AA}$.

Bis auf einige konstante Faktoren entspricht dies genau dem Strom, den man aus der Transmission durch eine rechteckige Potentialbarriere erhält.

Stoll [40,41] analysierte dieses Modell detailliert und berechnete Stromdichteverteilungen und Auflösungsvermögen. Da in seinen Rechnungen Zustände mit

2.1.4 Lokale Tunnelspektroskopie

hohem $k_{\perp}$ -Anteil stärker als solche mit $k_{\parallel}$ bewertet werden, kann dieses Modell nur auf einfache Metalle angewandt werden. Bei anderen Metallen und insbesondere Halbleitern werden die ausgeprägten Oberflächenzustände ($k_{\perp} = 0$) stark unterbewertet und tragen nur unwesentlich zum Strom bei.

Auch Bono und Good verwenden ein Modell freier Elektronen zur Berechnung des Tunnelstroms zwischen zwei parallelen Elektroden [27]. Die Spitze wird als ebene Elektrode mit kugelsymmetrischer Erhebung simuliert. Unter Berücksichtigung des Bildkraftpotentials ergab sich, daß die überwiegende Zahl der Elektronen senkrecht zu den Ebenen tunneln. Unter der Annahme parabolischer Energiebänder, aber unter Vernachlässigung von Bandverbiegungseffekten wird das Modell auf Halbleiter erweitert [42], ergibt aber für eine konkrete Rechnung mit einer Wolframspitze und einer Si(111)-Probe keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit experimentellen Daten.

Fast alle Theorien setzen elastisches Tunneln, d.h. keinen Energieverlust beim Übergang zwischen den Elektroden, voraus. Tatsächlich wurden inelastische Effekte durch Phononaustausch oder -streuung bei spektroskopischen Untersuchungen bereits beobachtet [43]. Ein vollständige Theorie muß solche Prozesse ebenso berücksichtigen wie Vielteileneffekte. Ebenso sollte die Energieabhängigkeit der Transmission genauer in numerische Berechnungen eingehen.

2.1.4 Lokale Tunnelspektroskopie

Im CCT-Modus erhält man eine Abbildung, deren Aussehen von Spannung und Polarität abhängt. Interessant wäre eine genauere Untersuchung der elektronischen Struktur der Probe mittels Variation der Spannung, die aufgrund der großen Ortsauflösung auch lokale Informationen enthielte.

In den ersten Versuchen wurden $I(U)$ -Abhängigkeiten gemessen, indem der Spannung eine kleine Wechselspannung überlagert wurde und mit Lock-In-Technik schließlich die Ableitung $dI(U)/dU$ bestimmt wurde [44,45]. An Stelle

2.1.4 Lokale Tunnelspektroskopie

des Stromes läßt sich auch der Leitwert konstant halten [46]. Die Barriere zwischen den Elektroden aber hängt neben der Spannung auch vom Abstand und den lokalen Oberflächenpotentialen von Spitze und Probe ab. Die Abstandsänderung bewirkt eine Änderung der Barrierenbreite und zusätzlich der effektiven Tunnelfläche und damit auch der Stromdichte. Der Potentialverlauf im Vakuumbereich ist glatt, oszilliert dagegen an Spitzen- und Probenoberfläche. Ändert man die Spannung bei vorgegebenem Strom, ist der Abstand für jeden Meßpunkt verschieden. Daraus resultieren abstandsabhängige Resonanzeffekte durch die Überlagerung der Wellenfunktionen, die auch im Experiment nachgewiesen werden konnten [44,47].

Theoretisch können die meisten dieser Probleme vermieden werden, indem der Abstand konstant gehalten wird. Experimentell ist die Ausführung schwierig, aber inzwischen mehrmals gelungen [48-51]. Im Falle kleiner Spannungen und Temperaturen folgt aus (2.6) und (2.7):

$$I \sim U \cdot \rho(\vec{r}_0, E) \Rightarrow \left. \frac{dI}{dU} \right|_z \sim \rho(E). \quad (2.13)$$

Damit ist in unmittelbarer Nähe der Fermikante die Ableitung des Tunnelstroms proportional zur Zustandsdichte (Abb. 2.3a), und elektronische Zustände können dort durch Spannungsvariation mit hoher Ortsauflösung spektroskopiert werden. Die Barrierendicke ist zwar für eine $I(U)$ -Kennlinie konstant, aber, außer im Falle elektronisch sehr ebener Proben, vom Ort abhängig. Insbesondere an exponierten Stellen ändert sich die effektive Fläche des Tunnelstroms wesentlich. Damit können $I(U)$ -Kurven neben der Zustandsdichteinformation auch Abstandseffekte beinhalten [52], die eine einfache Interpretation nach (2.13) verhindern.

Bei größeren Spannungen hängt der Tunnelstrom zusätzlich von der Transmissionswahrscheinlichkeit (Abb. 2.3b), bei höheren Temperaturen auch von der Fermiverteilung ab. Dabei dominiert natürlich der Stromanteil aus Zuständen nahe E_F . Ebenso hat dann die Polarität Einfluß auf die Barrierenform, da aufgrund der Geometrie die lokale Feldstärke am Spitzenapex i.a. größer als

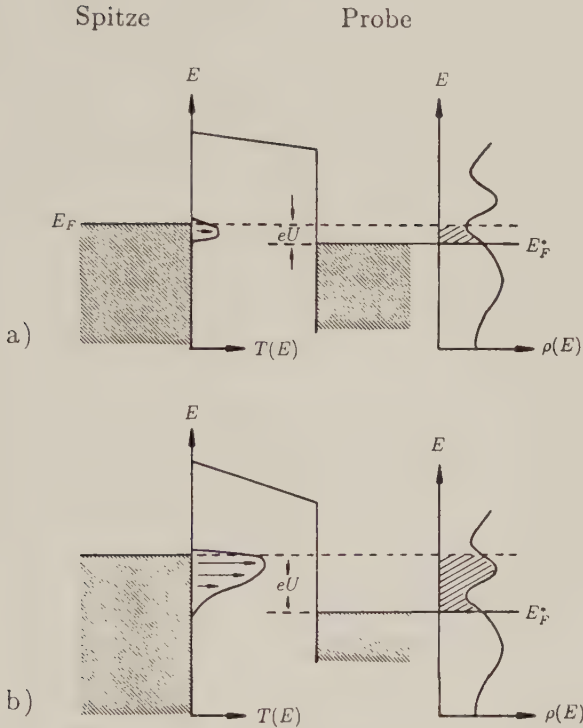


Abb. 2.3 Potentialverlauf für das Tunneln in unbesetzte Probenzustände. (a) $U \ll 1 \text{ V}$ (b) $U \approx 1 \text{ V}$. Die Transmission $T(E)$ ist für kleine U näherungsweise konstant, für große U energieabhängig. Rechts: Zustandsdichteverlauf $\rho(E)$ der Probe. Die Schraffur zeigt den Beitrag der unbesetzten Probenzustände zum Strom. Die Zustandsdichte der Spitze wird hier als konstant angenommen. Nur für sehr kleine Spannungen läßt sich die Zustandsdichte näherungsweise durch Differenzbildung nach (2.13) gewinnen.

auf der Probe ist. Tunneln Elektronen aus der Spitze in die Probe, dann ist die Barriere niedriger als im umgekehrtem Fall, was auch experimentell gezeigt werden konnte [53]. Die energieabhängige Transmissionsänderung zeigt die größte Wirkung auf dI/dU -Kurven. $I(U)$ -Kennlinien zeigen nahe E_F ein im Mittel

2.1.4 Lokale Tunnelspektroskopie

linearen Verlauf, so daß hier die Darstellung dI/dU gerechtfertigt erscheint. Liegen Zustände weiter von E_F entfernt, wird der Verlauf in etwa exponentiell, da wegen der energieabhängigen Transmission die Tunnelwahrscheinlichkeit der bei E_F liegenden Zustände überproportional ansteigt. Damit wird es problematisch, von E_F entfernte Zustände aufzulösen, da die Zunahme der Transmission für nahe E_F gelegene Zustände einen wesentlich größeren Anteil an der Stromänderung hat, als neue Probenzustände.

Um den Einfluß von Transmissionseffekten auf $I(U)$ -Kennlinien zu untersuchen, nehmen Feenstra et al. [53] eine mittlere Barrierenhöhe für einen Zustand E an, der sich aus den Austrittsarbeiten der Elektroden und der Differenzspannung zusammensetzt $\bar{\phi} = (\phi_S + \phi_P)/2 - E + U/2$ und benutzen einen Näherungsausdruck ähnlich (2.1) [32,54] $I \sim \int_0^U \rho(E) T(E, U) dE$ (ρ Zustandsdichte, T Transmissionswahrscheinlichkeit). Berechnet man $d \ln I / d \ln U$, ergibt sich eine Formulierung, die neben $\rho(U)$ einen Untergrundterm B und einen Normierungsterm N enthält:

$$\frac{d \ln I}{d \ln U} = \frac{\rho(U) + B(E, U)}{N(E, U)}.$$

Stellt man $I(U)$ -Messungen in der Form $d \ln I / d \ln U$ dar, könnte man unter diesen Annahmen Transmissionseffekte kompensieren. Die beiden Zusatzterme hängen aber von E und U ab und haben eine mit $\rho(E)$ vergleichbare Größenordnung, so daß für jeden Fall berechnet werden muß, ob eine deutliche Korrelation mit $\rho(E)$ gegeben ist. Darüber hinaus läßt sich feststellen, daß Transmissionseffekte die Spektroskopie besetzter Probenzustände mehr beeinflussen als die der unbesetzten Zustände. Während bei positiver Spannung (unbesetzte Zustände) der überwiegende Teil der Elektronen aus Spitzenzuständen nahe E_F kommt und die Stromzunahme im wesentlichen durch neue Probenzustände bewirkt wird, sind tiefliegende besetzte Oberflächenzustände wegen der extremen Überbewertung von Probenzuständen nahe E_F schwer aufzulösen [53].

Nicht nur die Zustandsdichte der Probe, sondern auch die der Spitze ist wesentlich für das Verständnis spektroskopischer Daten, selbst wenn nur ein auf der Spitze adsorbiertes Atom betrachtet wird [55,56]. Da sich bei den kleinen

2.1.4 Lokale Tunnelspektroskopie

Abständen Spitzen- und Probenwellenfunktion überlappen, muß deren Faltung Berücksichtigung finden. Ausgehend von (2.3) berechnete Chen [57] den aus der Überlappung resultierenden Strom. Wenn Spitzen- und Probenwellenfunktion dieselbe Symmetrie (z. B. beides s-Zustände) aufweisen, erhält man am Ort des kleinsten Abstands zwischen den Elektroden ein Maximum. Bei unterschiedlicher Symmetrie ist dort der Strom Null, in der Umgebung erhält man abhängig von den Zuständen mehrere kleinere Maxima. Das würde für eine Spitze im Modell von Tersoff und Hamann, die nur s-Zustände besitzt, bedeuten, daß auch nur s-Zustände der Probe wesentlich zum Tunnelstrom beitragen und damit auch spektroskopisch auflösbar sind.

Qualitativ läßt sich die Tunnelspektroskopie also mit einigen Vereinfachungen verstehen, man muß aber in jedem Fall prüfen, ob diese auch zutreffen. Weiter muß berücksichtigt werden, daß sich durch die Anwesenheit der Spitze das Oberflächenpotential aufgrund elektrostatischer Polarisation verändern kann. So ist bei Metallen die Erzeugung oder energetische Verschiebung von Oberflächenzuständen denkbar [52]. Bei Halbleitern oder Metall-Halbleitersystemen können zusätzliche Bandverbiegungseffekte auftreten, die eine Interpretation spektroskopischer Daten erschweren. Resonanzeffekte, die zwischen der Spitze und adsorbierten Molekülen auftreten, können die Leitfähigkeit erheblich verringern [58,59]. Insgesamt aber ist Tunnelspektroskopie ein leistungsfähiges Werkzeug, das Aufschluß über die lokale elektronische Struktur geben kann, auch wenn bisher Ergebnisse oft nur qualitativen Charakter haben. Für diese Meßmethode ist eine gut definierte Spitze einfacher Struktur und mit geeignetem Zustandsdichteverlauf eine Voraussetzung für quantitative Ergebnisse.

2.2 Kondensation und Keimbildung

Das Verständnis von Vorgängen der Kondensation einer Substanz auf einem Substrat und der Keimbildung setzt die Betrachtung der thermodynamischen oder atomistischen Abläufe voraus. Unter Kondensation versteht man hier den Phasenübergang einer Substanz aus der Dampfphase in den festen Zustand. Nach der Beschreibung allgemeiner Effekte werden grundlegende Wachstumsformen erläutert und anschließend aus thermodynamischer Sicht, aufbauend auf Veröffentlichungen von Kern und Venables et al. [60-62], dargestellt. In [61] findet sich auch eine atomistische Beschreibung, die statistische Gleichgewichtszustände zugrunde legt.

2.2.1 Atomistische Prozesse auf Oberflächen

Verdampft man einen Stoff A mit der Temperatur T und dem Gasdruck p , so ist für ein ideales Gas die Dichte der auf dem Substrat B auftreffenden Teilchen gegeben durch

$$\rho_A = p(2\pi M k_B T)^{-1/2}, \quad (2.14)$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante und M das Molekulargewicht von A bedeuten. Die ankommenden Teilchen diffundieren solange über die Oberfläche B, bis sie gebunden werden oder wieder desorbieren. Es können Zusammenschlüsse von zwei oder mehreren Teilchen (Cluster) stattfinden, eine Anlagerung an einen bereits existierenden Cluster oder die Vereinigung mehrerer kleiner Cluster. Eine Vermischung oder Lösung findet statt, wenn A in B eindringt. Ebenso ist in manchen Fällen eine Diffusion von B durch A möglich.

Die Bildung von Clustern, sowie deren Größe und Form hängen von Adsorbat und Substrat ab. Zu den experimentellen Parametern zählen Kristallorientierung, Substrattemperatur T_S und Aufdampfrate ρ_A ; materialspezifisch sind Diffusionsenergie des Adsorbats E_D , Adsorptionsenergie E_A und Bindungsenergie der Atome im Cluster E_B . Für theoretische Bestimmungen sind kritische Clustergrößen (die minimale stabile Anzahl von Atomen) maßgeblich.

2.2.2 Wachstumsformen aus der Dampfphase

Problematisch sind Berechnungen für reale Oberflächen. Gitterfehlstellen, Punktdefekte, Gitterversetzungen oder Verunreinigungen können auftreten und Clusterbildung lokal begünstigen oder verhindern. Da diese Probleme schwer handzuhaben sind, werden meistens idealisierte Verhältnisse vorausgesetzt.

2.2.2 Wachstumsformen aus der Dampfphase

Bei der Kondensation aus der Dampfphase wird im wesentlichen zwischen drei Wachstumsformen unterschieden:

- (a) Schichtwachstum nach Frank und van der Merwe [63]
- (b) Inselwachstum nach Volmer und Weber [64]
- (c) Inselwachstum auf einer Zwischenschicht nach Stranski und Krastanov [65]

Entscheidend für die Wachstumsform sind thermodynamische Größen wie Kondensations- und Oberflächenenergien. Diese Klassifizierungen werden zunächst anschaulich beschrieben.

Schichtwachstum (a) (Abb. 2.4 oben) tritt auf, wenn die Atome bzw. Moleküle A stärker an das Substrat B gebunden sind als untereinander. Das Adsorbat wächst dann zweidimensional auf, es wird zuerst eine komplette Monolage gebildet, da Positionen mit Bindung zu B energetisch immer günstiger sind. Ist die Lage komplettiert, wächst die nächste auf, wobei die Atome etwas schwächer gebunden werden. Dieses Wachstum beobachtet man häufig bei der Kondensation von Edelgasen oder Alkalimetallen auf Graphit oder Metallen bei tiefen Temperaturen [60].

Beim Inselwachstum (b) (Abb. 2.4 unten) sind die Bindungsverhältnisse umgekehrt. Hier sind die Atome A untereinander stärker gebunden als zum Substrat. Die adsorbierten Moleküle bilden kleine Cluster auf der Substratoberfläche. Diese sind dann Keime für das weitere Wachstum von Inseln der kondensierten Phase von A. Aufgrund der schwachen Bindung zum Substrat kann bei starker

2.2.3 Thermodynamische Beschreibung

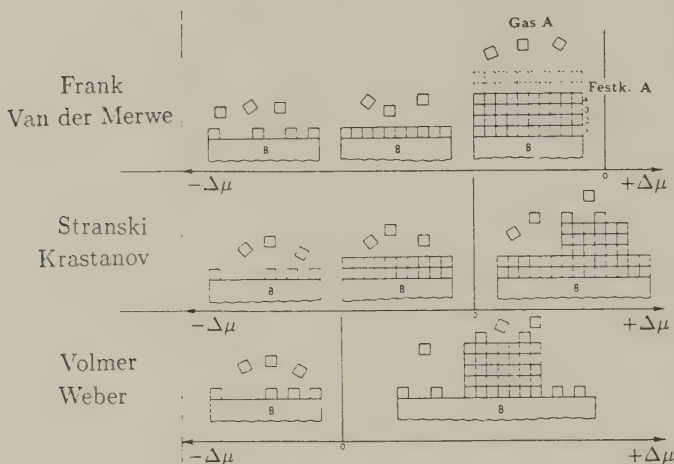


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der drei Wachstumsformen. (oben) Schichtwachstum, (Mitte) Inselwachstum auf einer Zwischenschicht, (unten) reines Inselwachstum [60].

Übersättigung eine Desorption von A auftreten. Inselwachstum findet man oft bei Metallkondensation auf Halbleitern [60].

Das Inselwachstum (c) (Abb 2.4 Mitte) auf einer Zwischenschicht ist eine Kombination von (a) und (b). Für wenige Monolagen gelten die Bindungsverhältnisse von (a), bei höherer Bedeckung wird die Bindungsenergie der Atome A untereinander größer als die mit der Schichtdicke abnehmende Bindung zum Substrat und es erfolgt Inselwachstum. Beispiele sind die Systeme Ag/W(110) [66] und Ag/Si(111) (siehe Kap. 6).

2.2.3 Thermodynamische Beschreibung

Welche Wachstumsform vorliegt, läßt sich thermodynamisch aus dem Vergleich der freien Energien ζ bestimmen [61]. Bezeichnen ζ_A und ζ_B die freien Oberflächenenergien des Adsorbats und des Substrats und ζ_{AB} die der Grenzfläche, dann erwartet man:

2.2.3 Thermodynamische Beschreibung

- 2D-Schichtwachstum für $\zeta_A + \zeta_{AB} \leq \zeta_B$
- 3D-Inselwachstum für $\zeta_A + \zeta_{AB} \geq \zeta_B$.

Genauer kann der Adsorptionsvorgang mit der freien Bildungsenthalpie G beschrieben werden. Bringt man ein Adsorbat aus n Teilchen mit den Oberflächen S_j und den freien Oberflächenenergien ζ_j mit einem Substrat in Kontakt, so ändert sich G im homogenen Medium ($A \equiv B$):

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sum_j \zeta_j S_j. \quad (2.15)$$

Dabei wird die Änderung des chemischen Potentials $\Delta\mu$ über die Relation $\Delta\mu = kT \ln P/P_\infty$ beschrieben, wenn P den Dampfdruck von A und P_∞ dessen Sättigungsdruck bezeichnet.

Für heterogene Systeme ($A \neq B$) muß zwischen 3D- und 2D-Wachstum unterschieden werden. Unter der Voraussetzung, daß sich die beiden Stoffe nicht durchmischen, kommt im ersten Fall verglichen mit (2.15) durch den Austausch der Oberfläche S_B die freie Energie der Grenzschicht ζ_{AB} hinzu:

$$\Delta G_{3D}(n) = -n\Delta\mu + \sum_j \zeta_j S_j + (\zeta_{AB} - \zeta_B)S_{AB}. \quad (2.16)$$

Die experimentell schwer zugänglichen Flächen S_j ersetzt man durch n und geometrische Konstanten C_j : $S_j = n^{2/3}C_j$. Dann folgt aus (2.16):

$$\Delta G_{3D}(n) = -n\Delta\mu + \underbrace{n^{2/3} \sum_j \zeta_j C_j + (\zeta_{AB} - \zeta_B)C_{AB}}_{\Theta}. \quad (2.17)$$

Für positives Θ wächst ΔG mit n und besitzt nur dann ein Maximum, wenn Übersättigung auftritt ($\Delta\mu > 0$). Das zeigt, daß ein Cluster unterhalb der kritischen Größe $n_{3D} = (2\Theta/3\Delta\mu)^3$ instabil ist und zerfallen kann. Darüber hinaus ist der Cluster stabil und wächst spontan mit abnehmenden ΔG . Die zugehörige Aktivierungsenergie ist $\Delta G_{3D}(n_{3D}) = (\Theta/3)^3 (2/\Delta\mu)^2$.

2.2.3 Thermodynamische Beschreibung

Analog kann man ΔG für 2D-Wachstum ansetzen; neben dem Term für den Austausch der Oberfläche B durch die Grenzschicht AB wird eine neue Oberfläche S_A durch die 2D-Cluster gebildet. Zudem müssen deren Kanten der Länge L_j berücksichtigt werden, die mit $\sum_j \zeta_{Lj} L_j$ zu ΔG beitragen. Die freien Energien sind zum 3D-Wachstum für kurzreichweitige Bindungen äquivalent. In der Form von (2.17) erhält man dann:

$$\Delta G_{2D}(n) = -n\Delta\mu + n^{1/2} \underbrace{\sum_j \zeta_{Lj} C_{Lj}}_{\Theta_2} + n \underbrace{a^2(\zeta_A + \zeta_{AB} - \zeta_B)}_{\Delta\mu^*} C_{AB}, \quad (2.18)$$

mit $a^2 = S_{AB}/n$. Nur für $\Delta\mu < 0$ ist ein stabile Phase möglich und epitaktisches 2D-Wachstum findet damit ausschließlich bei Untersättigung statt. Die kritische Clustergröße errechnet sich dann zu $n_{2D} = (\Theta_2/2\Delta\mu^*)^2$ und als Aktivierungsenergie erhält man $\Delta G_{2D}(n_{2D}) = \Theta^2/4\Delta\mu^*$. Außerdem entnimmt man (2.17) und (2.18) die oben vermuteten Abhängigkeiten zwischen Wachstumsform und Oberflächenenergiebilanz.

3. Experimenteller Aufbau

Nach Erläuterung des Konzepts und der Beschreibung des Vakuumsystems wird der mechanische und elektronische Aufbau des STM im Detail besprochen. Obwohl ein großer Teil der Arbeiten auch die Meßablaufsteuerung, Datenanalyse und Bildverarbeitung betraf, das Schwergewicht dieser Arbeit aber auf den experimentellen Ergebnissen liegt, wird dazu lediglich eine kurze Übersicht gegeben. Bei der Entwicklung der STM-Mechanik wurde ebenfalls mitgewirkt: spezielle Einzelheiten, die schon in [22] veröffentlicht wurden, werden jedoch nur kurz beschrieben.

3.1 Konzept

Voraussetzung für die Präparation und Analyse von reinen Halbleiter- und Metall-Halbleiteroberflächen ist ein Ultrahochvakuumssystem (UHV-System), das eine Kontamination der zu untersuchenden Oberflächen während der Präparation und Analyse minimiert bzw. ausschließt.

Da mit dem STM Oberflächen im atomaren Bereich abgebildet werden, reagiert der mechanische Aufbau extrem empfindlich auf Beschleunigungen, hervorgerufen durch äußere Erschütterungen und Vibrationen. Neben einer guten mechanischen Abkopplung des Mikroskops ist ein ruhiger Aufstellungsort - z.B. ein vom Gebäude isoliertes Fundament - von Vorteil. Für dieses STM wurde ein Kellerraum unmittelbar über dem Fundament gewählt, wo, verglichen mit dem ersten Aufstellungsort im 7. Stockwerk, die Amplituden der horizontalen Gebäudeschwingungen um den Faktor 100 und die der vertikalen Schwingungen um den Faktor 20 kleiner sind. Eine weitere Bedingung ist eine hohe thermische Stabilität des Mikroskops. Eine Abkopplung von äußeren Einflüssen liefert z. T. das UHV-System, ebenso ist eine Verwendung von Materialien, die einen

3.2 Vakuumsystem

kleinen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, hilfreich. Das Funktionsprinzip des Mikroskopes ist, wie in der Einleitung beschrieben, relativ einfach. Zur Steuerung benötigt man lediglich Strom- und Spannungsverstärker, einen Regelkreis zur Kontrolle des Abstandes zwischen Spitze und Probe, sowie einen Rechner zur Ablaufsteuerung und Datenverarbeitung. Die Schwierigkeit der Realisierung lag einerseits in den Genauigkeitsanforderungen an die Elektronik, da viele Komponenten mit der benötigten Spezifikation nicht kommerziell erhältlich waren. Andererseits ist die Verarbeitung der (insbesondere bei spektroskopischen Messungen) großen Datenmengen aufwendig.

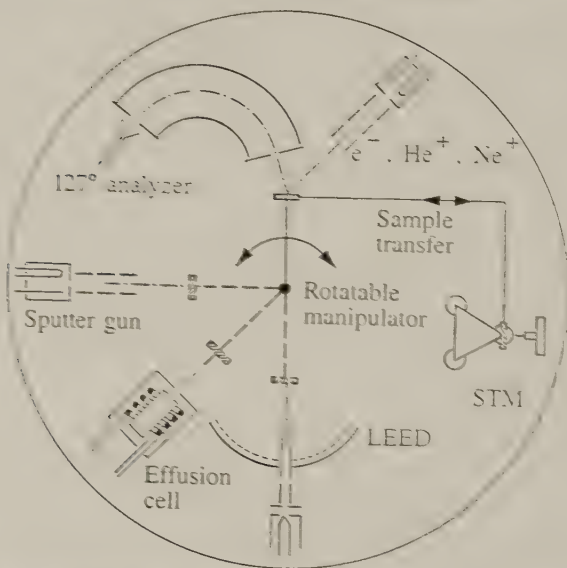


Abb. 3.1 Übersicht von Präparation und Analysemethoden (Erklärung im Text) [21].

3.2 Vakuumsystem

Neben dem STM sind weitere oberflächenphysikalische Präparations- und Analyseverfahren in das UHV-System integriert, damit eine in situ-Präparation und Charakterisierung der zu untersuchenden Substanz erfolgen kann. In Abb. 3.1

3.2 Vakuumsystem

sind die vorhandenen bzw. geplanten Komponenten skizziert. Zur Strukturuntersuchung mittels Elektronenbeugung dient ein LEED-System (VG Spectaleed, LEED=low energy electron diffraction). Aus dem Intensitätsverhältnis von Beugungsreflexen und Untergrund läßt sich zusätzlich ein Eindruck über die Sauberkeit der Oberfläche gewinnen. Genauer läßt sich die chemische Zusammensetzung mit AES (auger electron spectroscopy) oder ISS (ion scattering spectroscopy) bestimmen. Eine Elektronen- bzw. Ionenquelle (Kratos Mini-beam I) ist zwar vorhanden, aber der benötigte Energieanalysator war noch nicht realisiert, so daß die Proben nicht zusätzlich auf Kontamination untersucht werden konnten.

Zur Probenpräparation sind verschiedene Möglichkeiten integriert. Eine Ionenkanone ermöglicht das Sputtern der Proben mit Edelgasionen (Energie 500 eV, Strahlstrom etwa 10 μ A). Mittels eines wassergekühlten Aufdampfofens (siehe Kap. 3.3) werden Metalle verdampft und auf den Proben kondensiert. Die Proben können durch Elektronenbeschuß und Wärmestrahlung von der Rückseite bis auf eine Temperatur von 3000 K aufgeheizt werden.

Zur leichteren Handhabung werden die Proben auf sorgfältig ausgeglühte Tantalplättchen montiert und in eine Wechselhalterung aus Wolframdraht gesteckt, die sich zusammen mit dem Elektronenstrahlofen auf einem drehbaren Manipulator befindet. Mit diesem lassen sich dann die verschiedenen Präparations- und Analysetechniken (mit Ausnahme des STMs) anfahren. Außerdem kann die Probe während der Metallkondensation geheizt werden. Ein Probenkarussell, in das bis zu 7 Proben eingesetzt werden können, erspart das Öffnen des UHV-Systems bei jedem Probenwechsel. Mit einem weiteren Manipulator können die Proben zum STM oder zum Probenkarussell transferiert werden. Mittlerweile ermöglicht ein Probentransfersystem das Einschleusen neuer Proben.

Das Vakuumsystem wird mit einer Turbomolekularpumpe (500 l/s), einer Ionengetterpumpe (270 l/s) und einer Titansublimationspumpe evakuiert. Nach dem Ausheizen des gesamten Systems für 24 h auf 180 °C und Abkühlen liegt

3.3 Aufdampfquelle

der Restgasdruck immer deutlich unter 10^{-10} mbar ($\equiv 10^{-5}$ Pa). Obwohl bei STM-Messungen die Turbomolekularpumpe zur Vermeidung von Vibrationen abgeschaltet werden muß, läßt sich dieser Druck mit den beiden anderen Pumpen aufrechterhalten.

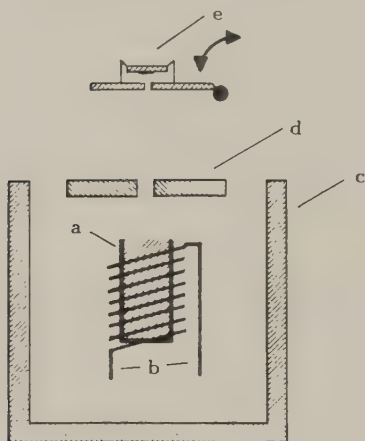


Abb. 3.2

Prinzipskizze des Aufdampfofens: (a) Al_2O_3 -Tiegel, (b) W-Heizwendel, (c) wassergekühlte Abschirmung, (d) wassergekühlte Cu-Blende. (e) Klappe mit montiertem Quarz zur Schichtdickenkontrolle.

3.3 Aufdampfquelle

Wesentlich für die Experimente ist die kontrollierte Verdampfung von hochreinem Ag und Cu. Abb. 3.2 zeigt eine Prinzipzeichnung des Aufdampfofens. Die Metalle werden aus einem Al_2O_3 -Tiegel, der von einer Widerstandsheizung aus Wolframdraht geheizt wird, verdampft. Die gesamte Umgebung des Tiegels ist wassergekühlt, um eine Desorption von den Ofenwänden zu unterdrücken. Im Strahlengang befindet sich eine ebenfalls wassergekühlte Blende aus hochreinem Cu. Die Aufdampfrate wird über die Frequenzänderung eines 10 MHz Quarzes gemessen, der in den Strahlengang geschwenkt werden kann. Die typische Aufdampfrate beträgt etwa 1/100 ML/s. Der Tiegel ist leicht auswechselbar, um verschiedene Metalle aus einem jeweils neuen und chemisch sauberen Tiegel verdampfen zu können. Nach einer Laufzeit von mehreren Stunden nach Tiegelwechsel und Ausheizen beträgt der Restgasdruck $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Einzelheiten zur Verdampfung finden sich in Kap. 4.1.2.

3.4 Mechanischer Aufbau des Mikroskops

Um ein hohes laterales und vertikales Auflösungsvermögen zu erreichen, muß der wesentliche Teil des Mikroskopes, die Tunnereinheit, möglichst klein und stabil aufgebaut und zusätzlich von externen Störeinflüssen (s.u.) abgekoppelt werden.

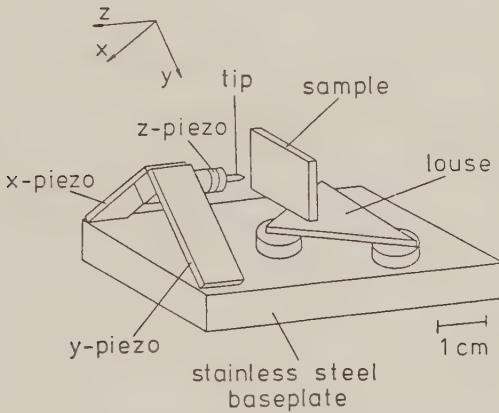


Abb. 3.3 Skizze der Tunnereinheit, links: xyz -System zum Rastern der Probe, rechts: Grobpositionierung [67].

Die auf einer Edelstahlplatte von $4 \times 8 \text{ cm}^2$ aufgebaute Mechanik besteht aus einer Grob- und Feinpositioniereinheit (Abb. 3.3). Mit der Grobpositioniereinheit wird die Probe bis auf etwa $1 \mu\text{m}$ an die Spitze angenähert. Die Positioniereinheit ist ein wenig veränderter Nachbau der sog. Laus [1]. Diese besteht aus einer dreieckigen piezokeramischen Platte, an deren Ecken eloxierte Aluminiumfüße befestigt sind, die wiederum auf der geschliffenen V_2A -Platte ruhen. Die Piezoplatte kann durch Anlegen einer Spannung ausgedehnt oder verkürzt, die Füße mit einer Spannung elektrostatisch auf der Trägerplatte geklemmt werden. Mit einer Kontrollelektronik werden nun sukzessive einzelne Füße geklemmt und gelöst und dabei die Piezoplatte gedehnt bzw. verkürzt. Damit kann sich die Laus horizontal mit Schrittweiten von $0,1 - 1 \mu\text{m}$ über

3.4 Mechanischer Aufbau des Mikroskops

den Träger bewegen. Außerdem lassen sich Schrittweite und -frequenz regulieren. Mit diesem Prinzip erreicht man eine zweidimensionale Grobverstellung. Eine vertikale Bewegung ist somit ausgeschlossen. Über dem vorderen Fuß der Laus befindet sich eine Wechselhalterung für Proben. Mit dem Manipulator kann über einen Hebel ein Klemmechanismus betätigt werden, um die Probe kräftefrei zu entnehmen, der bei Messungen aber für eine starre Verbindung von Probe und Laus sorgt.

Das Feinpositioniersystem (kurz *xyz*-System, Abb. 3.3) besteht aus drei piezokeramischen Bauteilen aus Bariumzirkontitanat, von denen *x*- und *y*- "Piezo" in Form eines Daches verbunden sind und über den piezoelektrischen Queffekt eine zweidimensionale Verstellung parallel zur Probe leisten. Da die *z*-Positionierung aus einem Stapel gegenseitig polarisierter Piezoelemente besteht, erfolgt eine Längenänderung über den Längseffekt. Dadurch lassen sich die Gegenelektroden erden, und eine kapazitive Kopplung zwischen *z*- "Piezo" und Tunnelspitze, die am Ende des *z*-Stapels angebracht ist, wird minimiert. Aus der Elongation der Piezoelemente (1 nm/V) und der maximalen Ausgangsspannung der Hochspannungsverstärker für das *xyz*-System (± 500 V) errechnet sich ein Verstellweg von etwa 1 μm für alle drei Raumrichtungen.

Die Trägerplatte ist zur Abkopplung von äußeren Vibrationen und Erschütterungen an vier Spiralfedern aufgehängt, die durch in die Federn eingezogene Vitonschnüre gedämpft werden. Damit werden Relativbewegungen von Probe und Spitze, hervorgerufen durch Gebäudeschwingungen, seismische Bodenunruhe und in der Nähe befindliche Geräte (z.B. Ventilatoren) wesentlich verkleinert. Trotzdem war eine Aufstellung des Mikroskopes in einem Raum unmittelbar über dem Fundament vorteilhaft. Mit diesen Maßnahmen konnte dann ein Auflösungsvermögen von einigen 0.1 Å lateral und ca. 0.05 Å vertikal erreicht werden.

Die Annäherung der Probe an die Tunnelspitze wird bis auf etwa 0,5 mm mit einem Ablesefernrohr kontrolliert, danach von einer Elektronik gesteuert. Vor

3.5 Regelung und Ablaufsteuerung

jedem Schritt, den die Laus durchführt, wird der z-"Piezo" ausgedehnt und geprüft, ob ein Tunnelstrom fließt. Ist dies nicht der Fall, ist die Probe nicht im Verstellbereich des xyz -Systems, so daß ein weiterer Schritt ausgeführt wird. Andernfalls ist die Annäherung abgeschlossen und die Laus wird abgeschaltet (um die Einkopplung von elektrischem Brummen durch die an den Füßen angelegte Spannung zu vermeiden).

3.5 Regelung und Ablaufsteuerung

Die wesentlichen Teile der Elektronik sind der analoge Teil, bestehend aus einem Integralregler, Spannungsquellen und Verstärkern und einem digitalem Teil, der ein Interface und jeweils einen Rechner für die Ablaufsteuerung und die Datenerfassung/-verarbeitung beinhaltet.

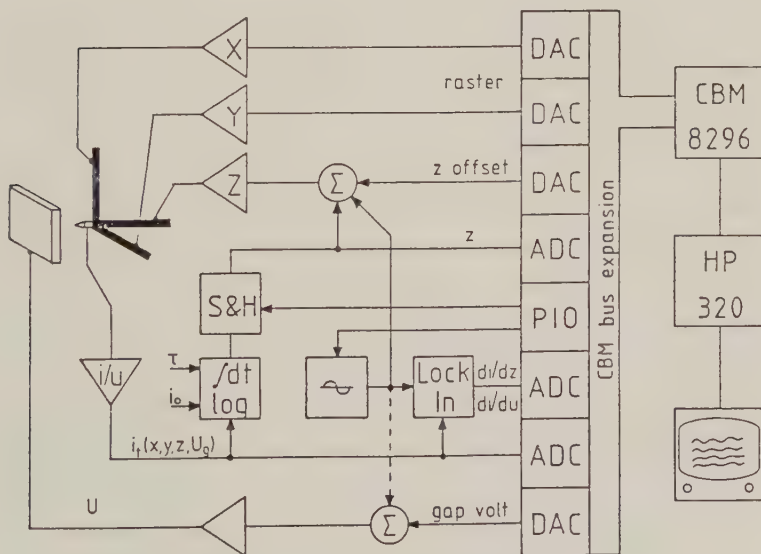


Abb. 3.4 Blockschaltbild der Steuerelektronik und Datenkommunikation [22].

3.5 Regelung und Ablaufsteuerung

Abb. 3.4 zeigt das Prinzipschaltbild der Steuerelektronik. Das rasterförmige Abtasten (oder Rastern) der Probe wird vom Rechner aus über Digital-Analog-Converter (DAC) gesteuert, die über Hochspannungsverstärker mit den xy -Piezoelemente verbunden sind. Die Einstellung der z -Komponente erfolgt analog über den Integralregler. Der über die Spitze fließende Tunnelstrom (typisch 1-4 nA) wird von einem kommerziellen Stromverstärker (Ithaco 1211) über einen Logarithmierer dem Regler zugeführt, der diesen mit einem eingestellten Sollwert vergleicht und die z -Komponente über einen weiteren Hochspannungsverstärker so einstellt, daß ein konstanter Tunnelstrom fließt. Der Reglerausgang kann über einen Analog-Digital-Converter (ADC) vom Rechner ausgelesen werden und ergibt zusammen mit den xy -Koordinaten ein Konstantstrombild (CCT). Die manuelle Bewegung der Spitze über die Probe, zum Aufsuchen geeigneter Meßbereiche, ist mit zwei Wendelpotentiometern möglich, die den xy -Spannungsverstärkern einen Offset zumischen.

Die Grenzfrequenzen für die elektronischen Komponenten sind für den Stromverstärker 5 kHz, für die xyz -Hochspannungsverstärker 6 kHz und den Regelkreis 8 kHz. Damit sind maximale Meßgeschwindigkeiten von etwa 1000 Punkten/s möglich.

Da neben den CCT-Daten noch weitere elektronische Informationen interessant sind (z.B. $dI/dU|_z$ s. Kap. 2.1), wurde nach den ersten erfolgreichen Messungen die Elektronik mit weiteren Funktionsgruppen ausgestattet. Die Tunnelspannung kann vom Rechner aus über einen DAC gesetzt werden und mit zwei weiteren ADCs kann zusätzlich zur topologischen CCT-Information der Strom oder beliebige andere Parameter aufgenommen werden. Mit einem Sample-und-Hold-Schaltkreis kann am Reglerausgang die z -Komponente konstant gehalten werden, z.B. um $I(U)$ -Kennlinien in konstantem Abstand aufzunehmen. Ein weiterer DAC dient dazu, dem z -Signal ein Offset zu addieren, womit die Größe $I(z)|_U$ zugänglich ist. Schließlich läßt sich mit einer Modulationsspannung auf dem z -Signal und einem Lock-In-Verstärker die Ableitung $dI/dz|_U$ gewinnen.

3.5 Regelung und Ablaufsteuerung

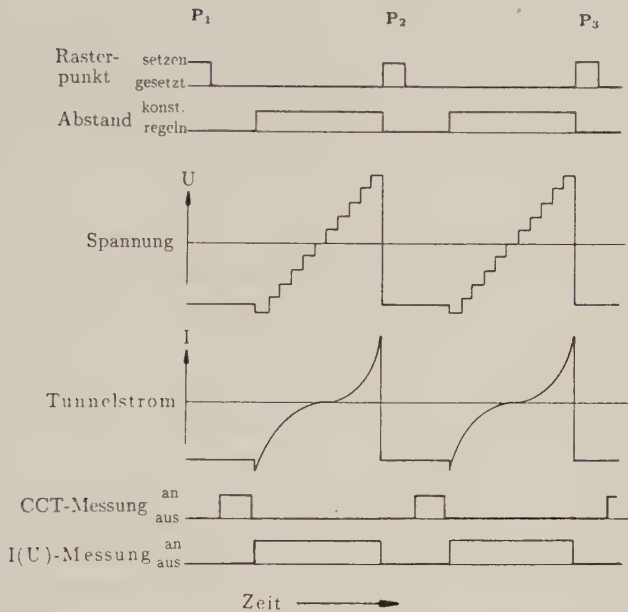


Abb. 3.5 Ablaufdiagramm für spektroskopische Messungen.

Für Meßwerterfassung und -ablauf wird ein Tischcomputer (CBM 8296) verwendet, der eine sehr flexible Steuerung ermöglicht. Um mit dem für heutige Verhältnisse relativ langsamen Rechner eine ausreichend schnelle Ablaufsteuerung zu gewährleisten, erfordert dieses Konzept eine direkte Kopplung der Steuerkomponenten an den Systembus des Rechners und eine optimierte Prozessorprogrammierung. Das selbsterstellte Programm kontrolliert alle Steuerkomponenten, um die beschriebenen Meßmodi auszuführen. Abb. 3.5 zeigt die Steuersequenz für eine spektroskopische Messung bestehend aus CCT-Messung und $I(U)$ -Kennlinie. Diese Sequenz wird an jedem xy -Meßpunkt ausgeführt und ergibt für ein typisches Bild die Datenmenge von etwa 1 Mbyte. Zur Weiterverarbeitung dieser Daten ist der Steuerrechner über zwei unidirektionale 16-Bit-Schnittstellen mit dem Hauptrechner (Hewlett-Packard Modell 320) verbunden, an den die Daten nach jeder gemessenen Zeile übergeben werden. Da das Messen beim Vor- und Rücklauf der Spitze aufgrund der Hysterese der Piezokeramiken

3.5 Regelung und Ablaufsteuerung

zu verschobenen Rasterzeilen führt, ist das daraus zusammengesetzte Bild nicht sinnvoll. Die Erfahrung aber zeigte, daß ein schnellerer Rücklauf i.a. instabiler ist; deshalb wird die Rücklaufzeit ausgenutzt, ein zweites Bild aufzunehmen, für das bei spektroskopischen Messungen auch unterschiedliche Meßparameter gewählt werden können.

Bewährt hat sich das Konzept der Aufgabenteilung von Steuerung und Datenauswertung auf zwei Rechner. Damit ist eine Ablaufsteuerung in Echtzeit möglich, kombiniert mit einer simultanen Bilddarstellung. Änderungen im Ablauf oder in der Darstellung führen nicht zu einer Änderung des jeweiligen anderen Teiles. Außerdem muß der Steuerrechner nur für die Datenübergabe an den Hauptrechner den Ablauf unterbrechen. Da aber die Transferrate mehr als 60 kByte/s beträgt, wird normalerweise nur etwa 1% (3-4% bei Spektroskopie) der Meßzeit für die Datenübergabe benötigt. Maximal können etwa 1000 Punkte/s im CCT-Modus gemessen werden, bei Spektroskopie mit z.B. 20 $I(U)$ -Wertepaaren reduziert sich diese Geschwindigkeit auf 200 Punkte/s. Die typische Meßgeschwindigkeit beträgt gewöhnlich 30-40% der theoretischen, ist aber stark von Proben- und Spitzenzustand abhängig. Beispielsweise dauert eine typische CCT-Messung mit 200x200 Punkten etwa 2 min.

Der Hauptrechner übernimmt in diesem Zusammenhang die Parametereingabe, die Vorbereitung der Steuersequenzen und die Datenspeicherung. Es kann ein zweidimensionales Meßfeld mit beliebigem Drehwinkel zum Ursprung gerastert werden. Wichtig für die Vorbereitungsphase ist ein Meßverfahren, bei dem eine Zeile wiederholt gemessen wird. So läßt sich sehr einfach die Reproduzierbarkeit der Daten überprüfen. Die wichtigsten Parameter sind Größe des Meßfeldes, Schrittweite in x - und y -Richtung, Drehwinkel des Meßbereiches, Spannung zwischen Spitze und Probe, Mittelungszeiten für ADCs und Verzögerungszeiten, um z.B. die Einschwingzeit des Reglers abzuwarten. Für spektroskopische Messungen kann eine Spannungsrampe aus maximal 256 Werten angesteuert werden und/oder es können zusätzlich bis zu 16 Höhenoffsets gewählt werden. Bei $I(U)$ -Kennlinien wurden i.a nicht mehr als 20 Spannungswerte pro Meßpunkt

3.6 Daten- und Bildverarbeitung

angesteuert, da sich aufgrund thermischer Driften und Piezodriften der Abstand zwischen Spitze und Probe ändert. Um solche Driften zu kontrollieren, wird beim Rücklauf die $I(U)$ -Kennlinie in umgekehrter Richtung durchfahren. Für den gleichen Probenort müssen beide Kennlinien exakt übereinstimmen. Ist der letzte Spannungswert die Regelspannung, muß der gemessene Strom dem Sollstrom entsprechen. Aufgrund der in etwa exponentiellen Abstandsabhängigkeit von Strom und Abstand ergeben kleinste Abstandsänderungen während der Messung einer Kennlinie schon deutliche Abweichungen vom Regelstrom.

3.6 Daten- und Bildverarbeitung

Das Bildverarbeitungssystem besteht aus einer Graphikworkstation vom Typ HP 320. Serie 9000. Diese ist ausgerüstet mit einem Hauptspeicher von 4 Mbyte und einem Festplattenspeicher von 55 Mbyte und läuft unter einem UNIX-Betriebssystem (HP-UX: geänderte Version des Berkeley UNIX 5.0, AT&T). Die eingeschränkte Echtzeitfähigkeit des Betriebssystems ist aufgrund der Unabhängigkeit vom Steuerrechner unerheblich. Als Programm- und Datenspeicher stehen noch etwa 17 Mbyte zu Verfügung (den Rest belegt ein HP-UX-Minimalsystem!). Dies ist im Hinblick auf spektroskopische Messungen wenig (etwa 15 Messungen), so daß einige Experimente ohne spektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die vom Steuerrechner zeilenweise übertragenen Daten werden unmittelbar als zweidimensionale Liniengraphik dargestellt (Abb. 3.6a), wobei die Zeilen jeweils um einen konstanten Wert in y -Richtung verschoben werden. Wahlweise kann ein linearer Untergrund subtrahiert werden, um z -Driften oder die nicht exakt vertikale Position des z -„Piezos“ auszugleichen. Ebenso kann simultan eine einfache Grauwertdarstellung betrachtet werden, um bei CCT-Messungen die Höhenwerte in Graustufen umzurechnen.

Nach der Messung gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Daten zu bearbeiten und darzustellen. Zur Beurteilung ist die Grauwertdarstellung sehr wichtig,

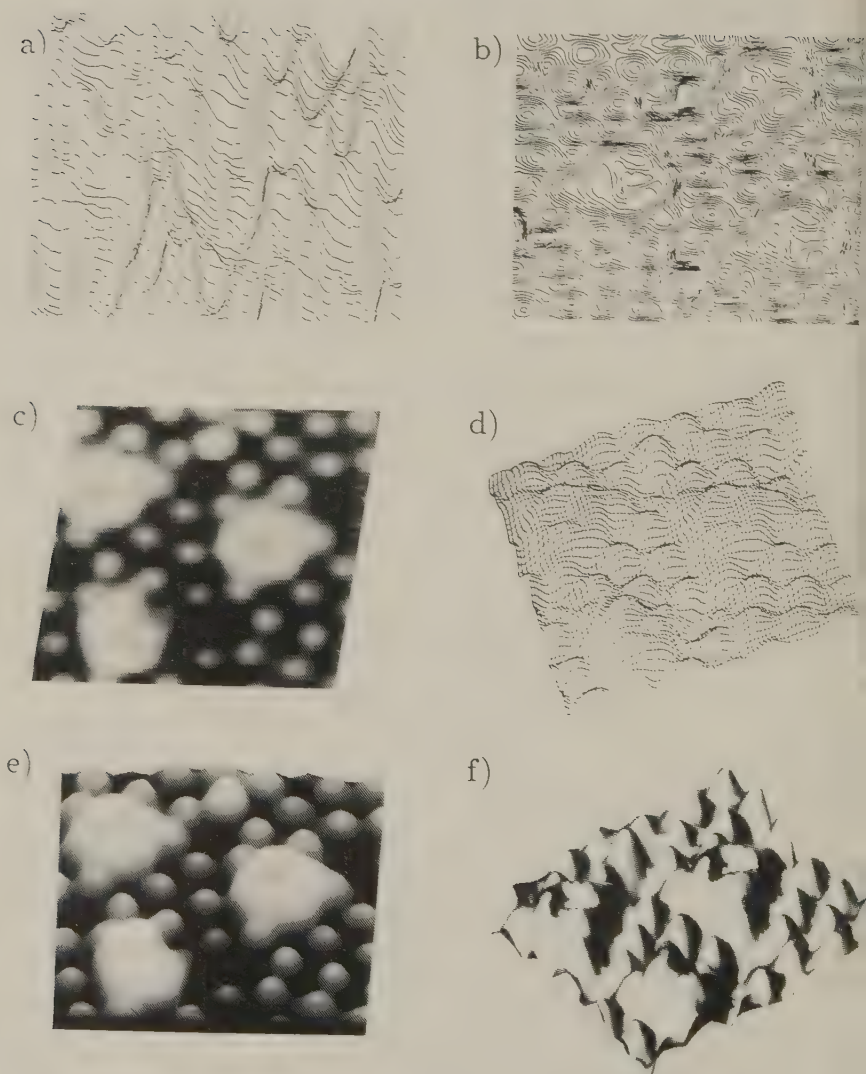


Abb. 3.6 Beispiele für die Darstellungsmöglichkeiten, (a) Liniengraphik, (b) Konuurlinien (c) Grauwertdarstellung mit Driftkorrektur, (d) projizierte 3D-Liniengraphik, (e) anschauliche 3D-Darstellung, (f) 3D-Graphik mit Beleuchtung.

3.6 Daten- und Bildverarbeitung

wobei zusätzlich ein linearer Untergrund subtrahiert und Höhenbereiche ausgeblendet werden können, um einen interessanten Ausschnitt mit optimalem Kontrast darzustellen. Außerdem lassen sich aufeinanderfolgende Zeilen in x -Richtung verschieben und in y -Richtung dehnen, um thermische Driften oder den nicht-orthogonalen Aufbau des xyz -Systems (s.u.) zu korrigieren (Abb. 3.6c).

Anschaulicher wirkt die dreidimensionale (3D-) Darstellung, die in Abb. 3.6d und e zu sehen ist. Diese kann sowohl als Liniengraphik, als auch mit unterlegten Grau- oder Farbwerten dargestellt werden. Die meisten Bilder dieser Arbeit werden in der senkrechten Projektion, d.h. zweidimensional dargestellt. Um bei einigen Bildern die Höhenunterschiede besser sichtbar zu machen ohne den Eindruck der Aufsicht zu verlieren, werden sie 10° - 15° aus der Vertikalen gekippt dargestellt.

Ein Reihe von Datenmanipulationen sind durchführbar, beginnend mit der Subtraktion eines linearen Untergrundes. Einfaches Glätten durch Einbeziehung der 4-, 8-, oder 20-nächsten Nachbarpunkte, wahlweise mit Aussortieralgorithmus für "Ausreißer", die z.B. durch elektronische Instabilitäten auftreten, ist bei etwas verrauschten, aber mit hoher Punktdichte gemessenen Daten sinnvoll. Eine Rechenroutine zur Kontrastverstärkung hilft bei gestuften Flächenstrukturen auf den Terrassen mit höherem Grauwertumfang zu erkennen. Fourieranalyse ist ebenfalls möglich, aber die Filterung von speziellen Frequenzen hat sich bei den rauscharmen Daten bisher als überflüssig erwiesen. Soweit bei den Bildern nicht besonders angegeben, ist maximal ein Glätten mit den 4-nächsten Nachbarpunkten durchgeführt worden.

Lokale Spektroskopiekurven können durch in der Grauwertdarstellung selektierte Positionen simultan angezeigt, in verschiedenen Puffern (z.B. für eine Mittelung) addiert und zur Anzeige gebracht werden. Simultan lassen sich auch verschiedene Ableitungen, z.B. dI/dU und $d \ln I / d \ln U$ berechnen und ausgeben. Die gezeigten $I(U)$ -Kennlinien sind meist aus dem Mittel mehrerer äquivalenter

Punkte zusammengesetzt.

Das selbstentwickelte Programm bietet noch eine Vielzahl weiterer Möglichkeiten, die z.T. in Kap. 6 zu sehen sind. So können die Daten in einer dreidimensionalen Darstellung mit Lichteinfall (Abb.3.6f) betrachtet werden, was besonders bei gestuften Flächen von Vorteil ist, da der Grauwertumfang für eine kontrastreiche Darstellung mehrerer Terrassen nicht ausreicht. Schnitte, die durch das Meßdatenfeld gezogen werden, ermöglichen das Ausmessen von Stufen oder Atomabständen. Da das verwendete Substrat eine fcc-(111)-Fläche ist, wurde ein Programm zur Anpassung dieser fcc-Fläche an die Meßdaten entwickelt, um leichter die geometrischen Positionen der Adsorbatatome zu identifizieren und Modelle entwickeln zu können. Mit der Speicherung und dem Wiederladen von Bildteilen können Schnitte, Linien- und Grauwertdarstellungen beliebig zusammengesetzt werden. Schließlich werden die Bilder mit einem zweidimensionalen Zeichenprogramm beschriftet, Einheitszellen markiert, etc.

4. Proben- und Spitzenpräparation

Im Gegensatz zu Beugungsmeßmethoden, die über große Oberflächenbereiche von mehreren 10 nm^2 bis 1 mm^2 mitteln, werden im STM Strukturen im realen Raum atomar aufgelöst. Punktdefekte, Gitterversetzungen etc. werden lokal aufgelöst und beeinträchtigen eine Analyse der Oberfläche. Die atomare Struktur des Spitzenapex beeinflusst unmittelbar das erzielbare Auflösungsvermögen und das Aussehen der CCTs. Der Substratreinigung, Metallkondensation und Präparation der Tunnelspitze kommen hier wesentliche Bedeutung zu.

4.1 Proben

Als Substrat dienen kommerziell hergestellte Si(111)-Wafer der Firma Wacker-Chemie GmbH, die vor allem in der Halbleiterbauelementherstellung Verwendung finden. Die Leitfähigkeit der mit Bor p-dotierten Wafer beträgt $1.5 \dots 2.5 (\Omega \text{cm})^{-1}$. Aus den Wafern wurden $5 \times 8 \text{ mm}^2$ große Elemente ausgeschnitten und sorgfältig gereinigt (s.u.), um eine möglichst defektfreie Oberflächenrekonstruktion zu erhalten. Die über 800°C geheizte Si(111)-Fläche bildet eine Rekonstruktion mit der 7-fachen Periodizität des Grundgitters in Richtung beider Oberflächengittervektoren (kurz mit 7×7 bezeichnet, wird in Kap. 5 erörtert). Abb. 4.1 zeigt die CCT einer Si(111) 7×7 -Struktur. Es läßt sich neben den 12 Oberflächenatomen (sog. Adatome) in der eingezeichneten Einheitszelle ein Oberflächendefekt erkennen (Kreis). Dieser kann sowohl durch ein fehlendes Adatom, ein eingebautes Atom anderer Spezies (z.B. Dotierungsatom) oder auch durch ein Adsorbat entstehen. Letzteres könnte, obwohl es sich geometrisch höher als die Adatome befindet, die lokale Zustandsdichte reduzieren und damit die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche derart verändern, daß die Tunnelspitze näher an die Probe heranzfährt, um den Regelstrom einzustellen, was dann zu einer Vertiefung in der Abbildung führt.

4.1.1 Substrataufbereitung

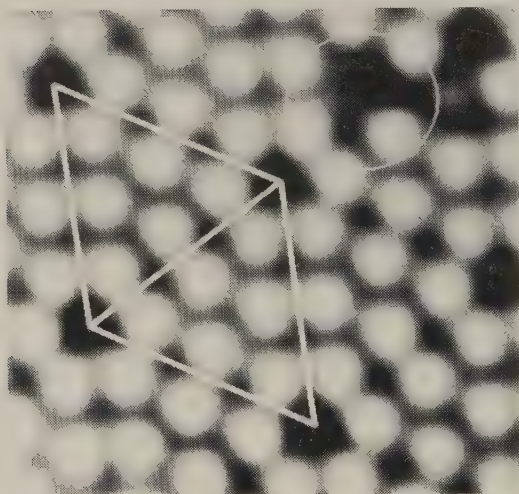


Abb. 4.1 Entzerrte Grauwertdarstellung der Si(111)7x7 ($53 \times 53 \text{ \AA}^2$). Die beiden Dreiecke kennzeichnen die Einheitszelle, im Kreis ist ein Oberflächendefekt zu erkennen ($U = +2\text{V}$, $I = 2\text{ nA}$).

4.1.1 Substrataufbereitung

Die ex situ-Präparation besteht aus der Reinigung des Wafers in Lösungsmitteln und Säuren. Das einfachste Verfahren besteht aus Entfetten in p.a. Aceton, Abwischen mit Methanol getränktem Wattestab und Abspülen in doppeltdestilliertem Wasser. Bei vielen Messungen wurden die Proben zusätzlich geätzt. In diesem Fall werden die Proben in Trichlorethylen und Aceton entfettet, metallische Reste an der Oberfläche werden mit Salpetersäure (HNO_3) entfernt und nach dem Wässern die Oxidschicht in einer mit Ammoniumfluorid (NH_4F) gepufferten Flußsäure (HF) abgetragen (NH_4F macht HF hydrophob). Nach anschließender Wässerung werden die Proben montiert und vor

4.1.2 Metallkondensation

dem Einbau in das Vakuum noch einmal mit Methanol oder Wasser abgespült, um Staubfreiheit zu gewährleisten. Die UHV-Kammer wird unmittelbar nach dem Einsetzen der Proben evakuiert, um weiteren Atmosphärenkontakt zu vermeiden. Eine aufwendigere Technik ist das Shiraki-Verfahren [68], bei dem ein Wechselbad aus HNO_3 und HF verwendet wird. Anschließend werden die Proben im Stickstoffstrom getrocknet und passiviert. Diese Methode wurde nur versuchsweise eingesetzt.

In situ werden die Proben erst sorgfältig ausgegast, d.h. langsam hochgeheizt, ohne daß der Druck über $3 \cdot 10^{-10}$ mbar ($\equiv 3 \cdot 10^{-5}$ Pa) ansteigt. Nach zwei oder drei Heizzyklen von etwa 3-5 min werden die Proben bis auf die Endtemperatur (bei Si(111) sind es 850°C) geheizt. Wesentlich ist ein langsamer Abkühlprozeß von mehreren Minuten [69], der thermische Verspannungen und Gitterversetzungen weitgehend vermeidet. Die Parameter wurden so gewählt, daß nach der Behandlung ein kontrastreiches LEED-Bild mit scharfen Beugungsreflexen (insbesondere Überstrukturefflexen) zu sehen war. Nach wiederholtem Heizen der Probe beobachtet man eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche, die Ausbildung sog. Ätzgruben, einen erhöhten Untergrund bei LEED-Messungen und eine Abnahme der Trefferquote signifikanter Messungen im STM. Deshalb ist für nahezu alle Experimente jeweils eine neue Probe verwendet worden.

Bei den Messungen der reinen Si(111)-Fläche konnte nicht nachgewiesen werden, daß das Auftreten von Oberflächendefekten durch die verwendeten Ätzverfahren wesentlich reduziert wird. Dagegen konnte für Si(100)- und Si(110)-Proben die Heiztemperatur zur Ausbildung der Oberflächenrekonstruktion von ca. 1100° auf 850°C gesenkt werden. Nachteil mehrfachen Ätzens ist eine zunehmende Aufrauung der Oberfläche, deren Struktur dann meßtechnisch schwieriger aufzulösen ist.

4.1.2 Metallkondensation

Zur Verdampfung von hochreinem Ag und Cu (99.999% Reinheit) wird die in

4.2 Tunnelspitze

Kap. 3.3 beschriebene Aufdampfquelle verwendet. Die Metalle werden vor dem Einbau in den Tiegel entfettet und geätzt. Nach dem Neueinbau wird vor dem Aufdampfen der Ofen für mindestens 12 h ausgegast, um einen verunreinigungsfreien Dampfstrahl zu erhalten. Bei kleinen Bedeckungen bis 0.5 Monolagen (ML) betrug die mit dem Schwingquarz gemessene Aufdampftrate $1/150 - 1/100$ ML/s darüberhinaus bis zu $1/50$ ML/s. Die Bedeckung (kurz: Θ) in ML bezieht sich auf die Dichte der Substratatome, d.h. bei $\Theta = 1$ ML ist jedem Substratatom der nicht-rekonstruierten Fläche ein Adsorbatatom zugeordnet. Der Zusammenhang zwischen Frequenzänderung des Schwingquarzes und Aufdampftrate unterscheidet sich für Ag und Cu nur noch im Verhältnis der Atomgewichte (107.9 bzw. 63.5 amu). Beim Aufdampfen wurde die Substrattemperatur konstant im Bereich $RT < T_{\text{Sub}} < 450^\circ\text{C}$ gewählt. Die angegebenen Temperaturen sind mit einem auf einer Probenplatte montiertem Platinwiderstand (Pt 100) mehrmals bestimmt worden und sind auf ca. 20 K genau.

Alle STM-Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, deshalb muß nach dem Heizen eine Zeit von etwa 1,5 - 3 h abgewartet werden, bis die Probe sich thermisch stabilisiert hat. Da der mit dem Ionisationsvakuummeter gemessene Restgasdruck ca. $3 \cdot 10^{-11}$ mbar ($\equiv 3 \cdot 10^{-6}$ Pa) betrug, ergibt sich bei einem Haftfaktor von 1 eine Bedeckungsrate der Probe von 0.1 ML/h. Tatsächlich ließ sich für Si(111) die 7×7 -Struktur auch nach einer Woche mit leicht erhöhtem Untergrund im LEED beobachten, so daß die Kontamination während der Präparations- und bis zu achtstündigen Meßzeit sehr gering ist. Bei der reinen Si(111)-Fläche wurde auch bei längeren Meßzeiten in den CCTs keine wesentliche Zunahme von Oberflächenverunreinigungen beobachtet.

4.2 Tunnelspitze

Im folgenden wird der Einfluß der atomaren Eigenschaften der Tunnelspitze auf die Messungen gezeigt, Herstellung und Formierung während der Messungen dargestellt, sowie Möglichkeiten zur Präparation und Analyse definierter Spitzen diskutiert. Im wesentlichen beschränken sich die Beschreibungen auf

4.2.1 Bedeutung für die Messungen

tatsächlich verwendete Verfahren. Eine übersichtliche Darstellung anderer Methoden findet sich in [70].

4.2.1 Bedeutung für die Messungen

Die geometrische und elektronische Struktur der Spitze hat elementaren Einfluß auf das erzielbare Auflösungsvermögen. So ist die geometrische Form entscheidend für das laterale Auflösungsvermögen; die elektronische Struktur beeinflusst das Aussehen der Topographie und spektroskopische Messungen. Insofern wäre eine einatomare Spitze, deren Zustandsdichte über einen großen Energiebereich konstant ist, ideal. Einerseits erreicht man dann ein großes laterales Auflösungsvermögen, andererseits ist die Interpretation von spektroskopischen Daten vereinfacht, da ja die gemessene $I(U)$ -Kennlinie von der elektronischen Zustandsdichte von Spitze und Probe abhängt. Fink [71] entwickelte ein Verfahren, bei dem aus einer in [111]-Richtung orientierten W-Spitze durch Feldverdampfung auf dem Apex ein Trimer herauspräpariert und darauf dann ein Metallatom kondensiert wird. Bisher wurde allerdings eine solche Spitze nicht erfolgreich im STM angewandt.

In der Praxis erhält man selten einatomare Spitzen, die die Oberflächentopographie so perfekt wie in Abb. 4.1 abbilden. In vielen Fällen beobachtet man Mehrfachspitzen, die bei der 7×7 -Struktur als Schatten von Adatomen im sog. Cornerhole (Vertiefungen in den Ecken der 7×7 -Zelle) sichtbar werden. In anderen Fällen führt die Spitze zu Abbildungen dieser Fläche wie in Abb. 4.2. Die Adatome erscheinen verzerrt, Cornerholes oval und gute laterale Auflösung ist auf eine Dimension beschränkt. Da man diese Struktur näherungsweise aus der tatsächlichen Struktur durch Überlagerung zweier gegeneinander verschobenen Topographien ableiten kann, liegt hier eine Doppelspitze vor. Ein weiteres Beispiel zeigt Abb. 4.3. Hier sind die äußeren Adatome der Einheitszelle zu wurmartigen Strukturen verschlungen. Die Identifizierung als Artefakt ist in diesem Fall sehr schwierig, da die inneren Adatome symmetrisch und in hoher

4.2.1 Bedeutung für die Messungen

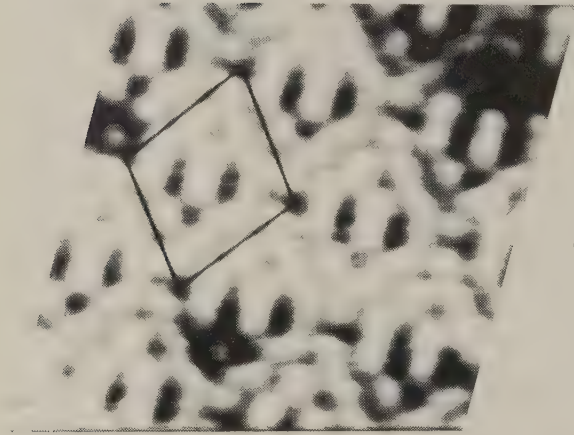


Abb. 4.2
Si(111)7x7, gemessen mit
einer Mehrfachspitze in
Grauwertdarstellung.

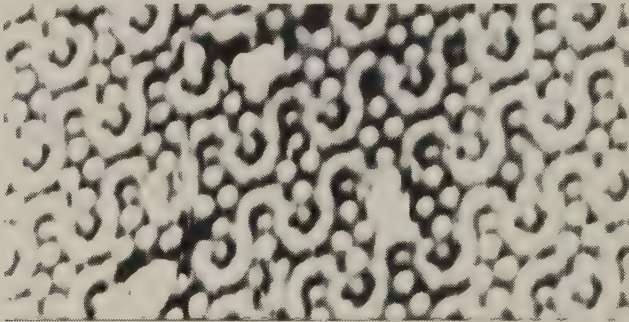


Abb. 4.3 Grauwertdarstellung einer Artefakt-Si(111)7x7; ein Teil der
Adatome bildet wurmartigen Strukturen.

Auflösung erscheinen. Das Auftreten von Artefakten hängt häufig von der Polarität ab, d. h. ob Elektronen von besetzten oder in besetzte Zustände der Probe tunneln.

Die Bilder demonstrieren mit welcher Vorsicht Meßdaten zu interpretieren sind, um falsche Schlüsse zu vermeiden. Nur durch den Vergleich wiederholter Messungen mit beiden Polaritäten können beim gegenwärtigen Stand der Präparation solche Effekte sicher erkannt werden (siehe auch [16,72,73]). Einen vielversprechenden Ansatz der Kombination eines Feldionenmikroskopes (FIM) mit

4.2.2 Herstellung

einem STM machten Kuk et al [74]. Im in situ-FIM wurde nicht nur die Spitze aus einkristallinem W(100)-Draht zu einer pyramidenartigen Gestalt präpariert, sondern auch eine Strukturanalyse vor und nach STM-Messungen durchgeführt. Bei identischer Struktur ist folglich die Geometrie während der Messungen bekannt und kann in Berechnungen einfließen. Zusätzlich lernt man, wie Spitzengeometrie und Meßrichtung mit den CCT-Daten zusammenhängen.

4.2.2 Herstellung

Da die Spitzenherstellung und -charakterisierung Thema einer eigenen Arbeit [75] ist, wird hier nur eine kurze Zusammenfassung gegeben. Ausgangsmaterial ist gezogener technischer Wolframdraht (Kristallite sind in [110]-Richtung orientiert) und W(111)-Einkristalldrähte. Wolfram hat sich neben Platin-Iridium aufgrund seiner hohen Festigkeit als Standardmaterial für STM-Spitzen bewährt. Spitzen werden nach einem in [76,77] beschriebenen Verfahren in einer etwa 2-molaren $NaOH$ -Lösung durch elektrochemisches Ätzen erzeugt. Man erhält so i.a. scharf zulaufende Spitzen mit Krümmungsradien von einigen hundert nm, der vordere Teil der Spitze ist jedoch aufgrund des Ätzprozesses sehr gratig und instabil. Bei der Verwendung von technischem Wolframdraht wurde keine weitere Präparation vor dem Einbau ins STM vorgenommen. Die (111)-Spitzen wurden im FIM mittels Felddesorption und Heizen in Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 10^{-5} mbar präpariert und bildeten z.T. sehr stabile Mikrospitzen mit wenigen nm Krümmungsradius. Unmittelbar vor dem Evakuieren werden die Spitzen noch einmal in Wasser gereinigt, das bei den frisch geätzten Spitzen $NaOH$ -Reste entfernt.

Der überwiegende Teil der Experimente ist mit den zuerst beschriebenen Spitzen durchgeführt worden, da O_2 -geätzte (111)-Spitzen erst bei den letzten Experimenten zur Verfügung standen.

4.2.3 In situ-Formierung

Nach beiden Verfahren hergestellte Spitzen liefern nach dem Einbau i.a. nicht sofort atomare Auflösung. Selbst nach der in situ-Formierung sind symmetrische Spitzen, die artefaktfreie Bilder liefern, extrem selten. Das Erzeugen einer derartigen Spitze geschieht nach den im folgenden beschriebenen Verfahren und führt nicht immer zum Erfolg.

Das hier bevorzugte Verfahren ist das sog. "Vorrastern" mit erhöhten Werten von Spannung und Regelstrom ($U = 10 \text{ V}$, $I = 10 - 30 \text{ nA}$) über einen Zeitraum von ca. $1/2 \text{ h}$, bei dem eine Neuformierung des vordersten Spitzenteils durch lokale Erhitzung im elektrischem Feld erfolgt. Oft erhält man so ein erheblich reduziertes Rauschen des Tunnelstroms und atomare Auflösung, häufig aber auch Mehrfachspitzen. Bei extrem instabilen Spitzen (häufig bei nur geätzten Spitzen), werden von den Spitze in $1 \text{ }\mu\text{m}$ Abstand von der Probe (mit Hochspannung bis zu 1 kV) lose Teile mittels Feldkraft abgerissen. In seltenen Ausnahmefällen wird die Spitze kontrolliert gegen die Oberfläche gefahren, um Material auf die Spitze zu übertragen. Die Bereiche auf der Probe, in denen die Präparation erfolgte, sind normalerweise zerstört und für Messungen wertlos.

Bei den Experimenten zeigte sich die geglühte (111)-Spitze stabiler und konnte meist nur durch Vorrastern formiert werden. Selbst auf rauen Flächen war gute Auflösung leichter erreichbar als mit den (110)-Spitzen; so konnten auf einer makroskopisch rauen Au(111)-Fläche nur mit der (111)-Spitze auf $80 \text{ \AA}$ schmalen Stufen die Au-Atome aufgelöst werden (Abb. 11.6). Erstaunlicherweise war die atomare Korrugation mit $0.2 \text{ \AA}$ wesentlich größer als aus der Elektronenverteilung zu erwarten wäre [78]. Erklären läßt sich diese Korrugation durch verschiedene Effekte. Einerseits können beim Vorrastern Probenatome auf die Spitze transportiert worden sein (wofür die nach dem Vorrastern sehr instabile Spitze, die keine hohe Meßgeschwindigkeit erlaubte, spricht), andererseits können atomare Kräfte zwischen Spitzen- und Probenatomen die Korrugation erhöhen, indem sich die Spitzenatome einer länglichen Spitze im Kraftfeld bewe-

4.2.3 In situ-Formierung

gen und die Oberfläche zusätzlich elastisch deformiert wird. Ähnliche Effekte werden auch für Messungen an Al(111) angenommen [79].

Insgesamt beruht die in situ-Präparation der Spitze auf Verfahren, die nicht zwingend zum Erfolg führen. Die im FIM hergestellten W(111)-Spitzen sind dabei unproblematischer als geätzte W(110)-Spitzen, aber ein Ziel der zukünftigen Arbeiten muß die Integration des FIMs zur in situ-Präparation und Strukturanalyse der Spitze sein.

5. Die Si(111)-Fläche

Die geometrische und elektronische Struktur der Oberfläche ist von fundamentalem Interesse für das Verständnis von Adsorptions- und Keimbildungsvorgängen. Da an der Oberfläche Bindungspartner fehlen, tritt eine Relaxation oder Umordnung von Atomen innerhalb der ersten Monolagen auf. Bei vielen Metallen und insbesondere bei Halbleitern mit ihren lokalisierten Bindungen weicht das Oberflächengitter erheblich von der Volumenstruktur ab und bildet ein neues i.a. periodisches Gitter. Solche Abweichungen bezeichnet man als Rekonstruktionen. Da die Periodizität der Oberflächenstruktur meist ein Mehrfaches der des Volumengitters ist, entstehen oft elektronisch sehr verschiedene Bereiche innerhalb einer Elementarzelle, die auch unterschiedliche Reaktivität bei Adsorptionsvorgängen zeigen. Ein weiterer Effekt ist, daß die Periodizität der Wellenfunktion senkrecht zur Oberfläche nicht mehr erhalten ist, und die resultierenden veränderten Grenzbedingungen können zu neuen elektronischen Zuständen führen, die im Volumen verboten sind. Diese bezeichnet man global als Oberflächenzustände.

Spaltet man einen Si-Einkristall entlang der (111)-Fläche, so besitzt jedes Oberflächenatom einen freien Bindungsarm (dangling bond. *DB*) in $[111]$ -Richtung. Da diese Konfiguration energetisch ungünstig ist, können verschiedene Rekonstruktionen auftreten. Wird der Kristall im Vakuum gespalten, entsteht eine Rekonstruktion, die in einer Richtung die doppelte Periodizität des Grundgitters aufweist und deshalb mit 2×1 bezeichnet wird. Die *DB* werden abgesättigt, indem jeweils zwei Orbitale zusammenbinden [80]. Allerdings entsteht Spannung in der Oberfläche, da die *DBs* erheblich aus der Ideallage ausgelenkt werden. Wird diese Fläche über 800°C aufgeheizt, so bildet sich im Normalfall eine 7×7 -Rekonstruktion (kurz mit 7×7 bezeichnet). Andere Rekonstruktionen zur Absättigung der *DBs* sind auf Stufen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ [67]) und nach

5. Die Si(111)-Fläche

lokalement aufgeschmolzen der Oberfläche mit der Tunnelspitze (2x2, 2x4 und 1x1 [81]) oder einem Laser (5x5 und 9x9 [82]) im STM analysiert worden.

Da die 7x7-rekonstruierte Oberfläche als Substrat der Kondensationsexperimente verwendet wurde, erfolgt eine ausführlichere Beschreibung der Struktur. Die atomare Struktur dieser Oberfläche war viele Jahre unklar; die ersten STM-Messungen von Binnig et al. [83] gaben weitere Hinweise auf ihre geometrische Struktur. Im STM zeigten sich ausgeprägte Vertiefungen in den Ecken und zwölf Maxima pro Einheitszelle, die von den Autoren als Si-Oberflächenatome interpretiert wurden und Adatommodelle unterstützen. Ein damit verträgliches und inzwischen allgemein akzeptiertes Modell entwickelten Takayanagi et al. aus Messungen mit Transmissionselektronenbeugung (TED) und umfangreichen Rechnungen [84]. Inzwischen ist dieses Modell auch durch andere Messungen untermauert [85] und wird im folgenden dargestellt.

Danach besteht die 7x7 aus zwei rekonstruierten Monolagen und 12 Adatomen pro Elementarzelle. Abb. 5.1 veranschaulicht die atomare Anordnung im Modell. Als Adatome bezeichnet man hier die Si-Atome, die mit drei Orbitalen zur 2. Lage gebunden sind und ein weiteres in [111]-Richtung besitzen. Die Hybridisierung ist der im Volumen (sp^3) ähnlich. Im Inneren einer dreieckigen Hälfte rekonstruieren die Adatome zu einer lokalen 2x2-, an den Kanten zu einer 2x4-Überstruktur. Gesamtenergierechnungen zeigen, daß diese Konfiguration der Adatome bevorzugt wird, da eine Relaxation der unteren Lage auftritt [87]. Die Adatome in beiden dreieckigen Hälften der Einheitszelle sind zum Volumen alternativ mit (*FH* faulted half) und ohne (*UH* unfaulted half) Stapelfehler (Abb 5.1b) gebunden. Wegen der Adatomanordnung verbleiben in der 3. ML weitere 6 *DBs* pro Einheitszelle. Ein Netzwerk von Dimeren (zwei Atome mit geringem Bindungsabstand) in der 2. und 3. ML verbindet die beiden Hälften und die Elementarzellen. Da Bindungslängen und Winkel vom Idealfall des Volumens abweichen, entstehen erhebliche Spannungen [88]. Deshalb befinden sich in den Ecken der Elementarzellen drei ML tiefe Löcher (mit *CH* $\equiv$ corner

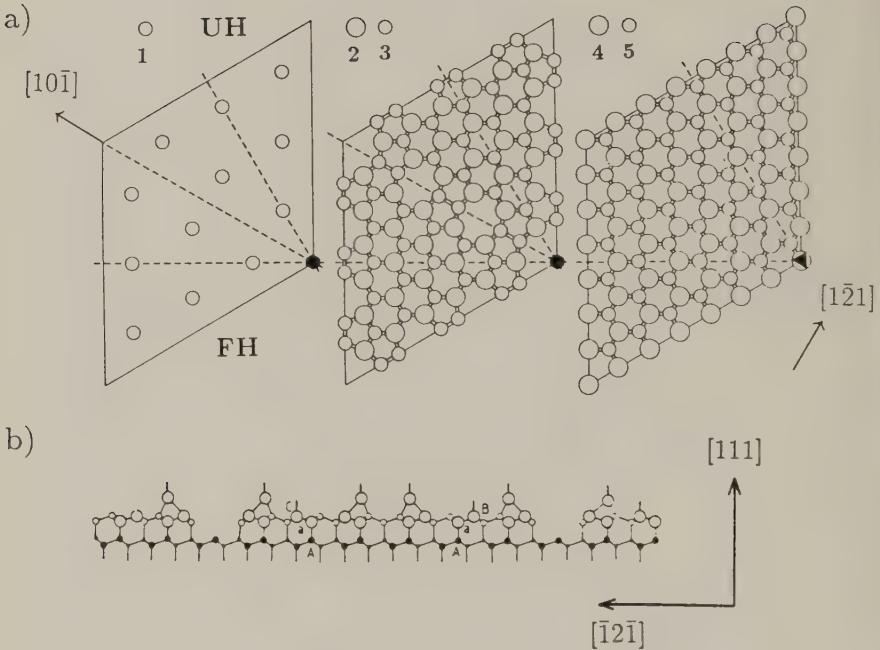


Abb. 5.1 (a) Schemazeichnung des DAS-Strukturmodells der $\text{Si}(111)7\times 7$. Das Modell skizziert die einzelnen Lagen, die von der Vakuumseite aus numeriert sind. Lage 1 enthält 12 Adatome, Lage 2 zeigt auf einer Hälfte einen Stapelfehler und im Innern jeder dreieckigen Hälfte jeweils 3 DBs, Lage 3 enthält Dimere an den Kanten der Elementarzelle und zwischen den Hälften. Alle weiteren Lagen sind unrekonstruiert, Lage 4 und 5 zeigen die Volumenstruktur [85]. (b) Schnitt entlang der $[\bar{1}21]$ -Richtung. Auffallend sind die tiefen CHs, wo sich in der 4. Lage ein weiteres DB der 19 DBs der 7×7 befindet. Deutlich wird auch der Stapelfehler, während auf der rechten Seite die Stapelfolge AaB der der Volumenstruktur ($AaBbCc$) entspricht, weicht sie links mit AaC von dieser ab und führt zu einer sechszähligen Symmetrie des Oberflächengitters [86].

hole bezeichnet), die wie die 18 Dimere die Relaxation der Struktur ermöglichen. Wegen des Stapelfehlers in der *FH* wird dieses Modell mit *DAS* (dimer adatom stacking fault) bezeichnet und soll im folgenden für die Interpretation

5. Die Si(111)-Fläche

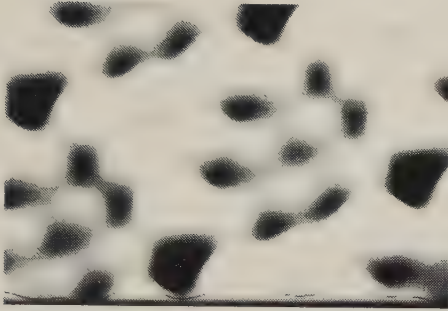


Abb. 5.2

CCT der Si(111)7x7 für $U = -2V$ (Tunneln aus besetzten Zuständen der Probe)

verwendet werden. Der Stapelfehler hat auch zur Folge, daß die Punktsymmetrie mit ($6mm$) der ersten drei ML höher als im Volumen ($3m$) ist (gestrichelte Linien in Abb. 5.1a). In STM-Abbildungen ist diese hohe geometrische Symmetrie abhängig vom Potential meistens nicht zu beobachten, da der elektronische Einfluß des Stapelfehlers die gemessene Topographie beeinflusst. Während beim Tunneln in besetzte Probenzustände alle Adatome eine ähnliche Korrugation aufweisen (Abb. 4.1), ist im umgekehrtem Fall eine starke Asymmetrie zwischen UH und FH sowie inneren und äußeren Adatomen erkennbar (Abb. 5.2).

6. Ergebnisse von Ag- und Cu-Kondensaten auf Si(111)

Vor der Beschreibung der Meßergebnisse werden zunächst das Konzept der Untersuchungen und einige frühere Ergebnisse unterschiedlicher Meßmethoden behandelt. Die Ergebnisse im Submonolagenbereich werden durch Gegenüberstellung beider Metallkondensate unter jeweils gleichen Bedingungen vorgestellt, die Ag- und Cu-induzierten Rekonstruktionen werden dagegen getrennt analysiert. Den Abschluß der Resultate bilden Ergebnisse des Wachstumsverhaltens der Metalle auf dem Si(111)-Substrat bei Raumtemperatur (RT) und hohen Temperaturen. Viele der (spektroskopischen) Messungen werden schon in diesem Kapitel mit Literaturdaten verglichen, wenn sich ein direkter Vergleich aus dem Zusammenhang heraus anbietet. Kap. 7 enthält dann noch eine vergleichende Diskussion der Phasenübergänge und des allgemeinen Wachstumsverhaltens.

6.1 Vorbemerkungen

Zielsetzung war es, Rekonstruktionen, Diffusions- und Wachstumsprozesse der Metalle Ag und Cu auf einem Si(111)7x7-Substrat im STM nach strukturellen und elektronischen Gesichtspunkten zu analysieren. Ag und Cu besitzen die gleiche elektronische Struktur der äußeren Schale (Cu 4s, Ag 5s), Cu erweist sich aber aufgrund des 4s-Orbitals, das verglichen mit dem Ag 5s-Orbital geometrisch weiter außen lokalisiert ist, wesentlich reaktiver, deshalb erscheint ein direkter Vergleich besonders vielversprechend. Um ein umfassendes Bild der beiden Metalle auf Si(111) zu erhalten, wurde bei Bedeckungen Θ zwischen 0.1 und 3 ML (Monolagen) und verschiedenen Temperaturen die geometrische und elektronische Struktur im STM analysiert.

Für Temperaturen nahe RT lag das Interesse auf der Analyse der Kondensationskeime, bevorzugten Adsorptionsplätzen und dem Wachstum bei größeren

6.1 Vorbemerkungen

Schichtdicken. Bei Temperaturen von wenigen 100°C entstehen auf der Si(111)-Fläche schon bei geringen Bedeckungen metallinduzierte Rekonstruktionen. Während Ag eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - oder 3×1 -Überstruktur bewirkt, induziert Cu eine 5×5 -artige Struktur, die inkommensurabel zum Grundgitter der Si(111)-Fläche ist. Insbesondere im ersten Fall gibt es unzählige Modelle, ohne daß ein Konsens gefunden wurde; für die Cu-Rekonstruktion sind Modellbeschreibungen extrem schwierig, weil keine Periodizität mit dem Grundgitter auftritt.

Über erste Messungen an Ag-Filmen mit dem STM wurde von Gimzewski et al. [89] berichtet. Mehrere 100 ML Ag wurden auf eine Cu-Unterlage aufgebracht und auf die Ausbildung von Gräben untersucht, ohne daß atomare Auflösung erreicht wurde. Strukturuntersuchungen von Au- und Ag-Filmen auf Graphit führten Ganz et al. [90] durch. Überraschenderweise lassen die Aufnahmen eine Formierung der Metallatome in rechteckigen Strukturen vermuten, im Gegensatz zu einem 3- oder 6-zähligen Wachstum, wie man es auf dieser Unterlage erwarten würde. Messungen der Pd-Adsorption auf der Si(111) 7×7 -Oberfläche im ML- und Sub-ML-Bereich existieren von Köhler et al. [91]. Ein Vergleich der Charakteristika dieser und eigener Adsorptionsmessungen ist besonders interessant. Die wenigen STM-Experimente, die sich mit dem Phasenübergang von Ag und Cu auf Si(111) befassen, werden in Kap. 7.1 erörtert.

Wachstum und Struktur von Metallkondensaten auf der Si(111) 7×7 sind intensiv mit LEED, AES, ARUPS (angle resolved ultraviolet photoemission spectroscopy) und ISS (ion scattering spectroscopy) und EELS (electron energy loss spectroscopy), aber auch im REM (reflection electron microscope) studiert worden. Beispielsweise existieren für Cu Messungen von Kemmann et al. [92] und Daugy et al. [93], für Ag von Van Loenen et al. [94] und Hanbücken et al. [95,96]. Diese Studien lehren u.a., daß sich bei Metallbedeckungen bis zu einigen ML die Augerintensitäten der Übergänge Si $L_{2,3} VV$ und Ag $M_4 VV$ bzw. Cu $M_{2,3} VV$ sich näherungsweise exponentiell mit der Schichtdicke ändern. Abweichungen zeigen, daß das Kondensat nicht Lage für Lage aufwächst. Gründe dafür sind dreidimensionales Clustern und Inselbildung oder Diffusionsprozesse

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

der Metall- oder Substratatome.

Nur mit wenigen Meßmethoden sind Informationen über atomare Wachstumsprozesse von Metallfilmen zugänglich. Beispielsweise kann man mit der Elektronenmikroskopie Aussagen über Adsorptionsplätze und Clustergrößen gewinnen [61], aber eine direkte Auflösung der Clusterformen im Submonolagenbereich verhindert eine zu geringe Empfindlichkeit bzw. Auflösung dieser Methode. Das STM sollte mit seiner realen Oberflächenabbildung zusätzliche Informationen liefern und, neben weitergehenden Aussagen über Kondensations- und Wachstumsprozesse, eine Analyse der Phasenübergänge und den Einfluß auf elektronische Zustände ermöglichen.

6.2 Submonolagenschichten bei Raumtemperatur

Für die bei Substrattemperaturen zwischen RT und 130°C aufgedampften Schichten zeigt das LEED-Bild für $\Theta < 1$ ML verglichen mit der sauberen Oberfläche nur eine Schwächung der Überstrukturreflexe. Da keine neue periodische Struktur entsteht, wurde der Frage nachgegangen, an welchen Gitterplätzen Metallatome bevorzugt adsorbieren und welche Größe die kleinsten stabilen Metallcluster auf dieser Oberfläche besitzen. Eine spektroskopische $I(U)$ -Analyse der Ag-Kondensate soll Hinweise auf lokale Zustandsdichteveränderungen und Schottkybarriereeffekte geben.

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

In Abb. 6.1 ist eine CCT-Messung bei positivem Potential ($U_0 = +2V$) für $\Theta = 1/9$ ML Cu auf der Si(111)7x7 zu sehen. Deutlich läßt sich die regelmäßige Struktur der 7x7-Elementarzelle erkennen, ohne daß Cu-Atome direkt sichtbar sind. Aus dem Vergleich mit der bei gleicher Polarität gemessenen sauberen 7x7-Struktur in Abb. 4.1 findet man, daß die Oberfläche charakteristische dreieckige Strukturen enthält, die als Vertiefungen im Inneren der Elementarzellenhälften sichtbar sind und auf der sauberen Fläche nicht beobachtet werden.

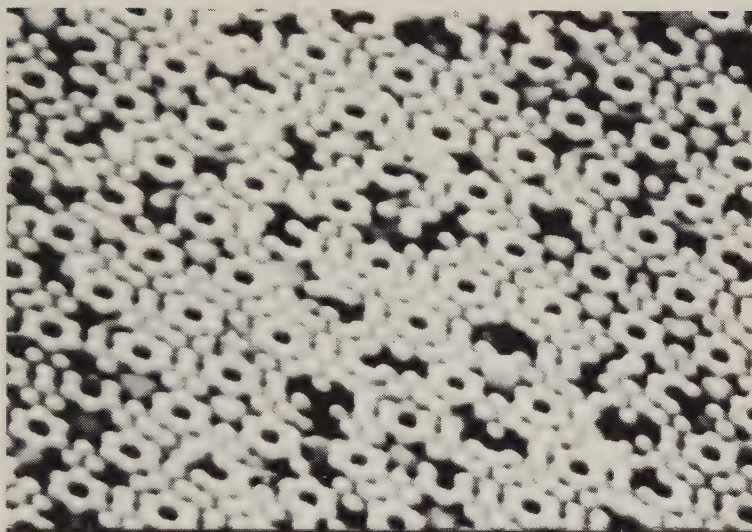


Abb. 6.1 CCT von 1/9 ML Cu/Si(111)7x7 RT für $U = 2\text{ V}$ und $I = 2\text{ nA}$. Der Ausschnitt ist $30 \times 20\text{ nm}^2$ groß.

Obwohl, wie in Kap. 4.1 beschrieben, auch dort Defekte auftreten können, existiert kein Zusammenhang zwischen dem häufigen Auftreten dieser Strukturen und Oberflächendefekten. In Abb.6.2 sind diese Strukturen vergrößert zu sehen, zur teilweisen Kompensation des Meßsystemfehlers und thermischer Driften wird das Bild 11° verzerrt dargestellt, so daß sich die bekannte 6-zählige Geometrie der 7x7-Struktur ergibt. Die Cu-Atome sind vermutlich auf den DBs der inneren drei Adatome und denen der 2. ML kondensiert. Ein Indiz dafür sind auch AES-Messungen [92,97], die die Adsorption von Cu-Atomen auf der oberen Lage erwarten lassen. Die 7x7-Struktur wird durch die dreieckigen Cluster nicht beeinflusst, was auf eine geringe Wechselwirkung mit dem Kondensat hinweist und das Aufbrechen von Si-Bindungen ausschließt. Geometrisch sollte die Position der Cu-Atome höher als die der Adatome sein, die Messungen zeigen sie jedoch in tieferer Position. Die Cu-Atome sättigen die metallischen Zustände der DBs ab und reduzieren damit die Zustandsdichte

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

nahe E_F . Die Tunnelspitze muß an diesen Positionen näher als an unbedeckten Positionen an die Probe heranfahren, um den Strom auf den vorgegebenen Wert einzustellen. ARUPS-Messungen zeigen schon für kleine Θ das Verschwinden der metallischen Adatom-Oberflächenzustände [98]. Ähnliches läßt sich auch für Ag feststellen (s.u.).

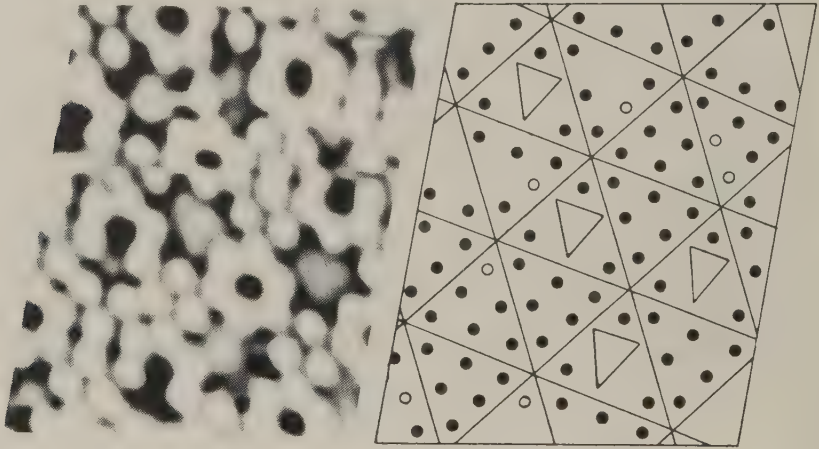


Abb. 6.2 CCT von $1/9$ ML Cu/Si(111)7x7 RT. Ausschnittsvergrößerung von Abb. 6.1. In der Schemazeichnung sind die Cu-Keime als Dreiecke und Adatome mit geringer Korugation als offene Kreise eingezeichnet.

Neben dem Auftreten dreieckiger Cluster sieht man eine ganze Reihe weiterer monoatomarer Effekte. Die Höhe einzelner Adatome scheint gegenüber den übrigen reduziert zu sein. Dabei kann es sich nicht um Defekte oder Verunreinigungen handeln, da diese weniger häufig auf der unbedeckten Si(111) auftreten. Die Höhenreduzierung kann als Adsorption von Cu auf den DBs der Adatome interpretiert werden. Insgesamt ist die Anzahl solcher Adatome deutlich geringer als die Anzahl der adsorbierten Cu-Atome. Die Bedeckung entspricht einer mittleren Adsorption von 5–6 Cu-Atomen pro Elementarzelle. Wahrscheinlich sättigen die Cu-Atome in den dreieckigen Strukturen die 6 DBs der inneren Adatome und der 2. ML nahezu vollständig ab, so daß ein solcher Keim min-

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

destens 6 Cu-Atome enthalten sollte [99]. Außerdem ist es wahrscheinlich, daß ein Teil der Cu-Atome in die 7x7-Oberfläche diffundieren und in unmittelbare Nähe der DBs in der 2. ML angeordnet sind, was geometrische Überlegungen in Kap. 7.2 ebenso wie die geringe Höhe des Cu-Keims in den CCTs belegen. Ein Wachstum größerer zusammenhängender Strukturen und Konzentrationsvariationen wurde für $\Theta = 1/9$ ML nicht beobachtet, im Gegensatz zur geheizten Fläche.

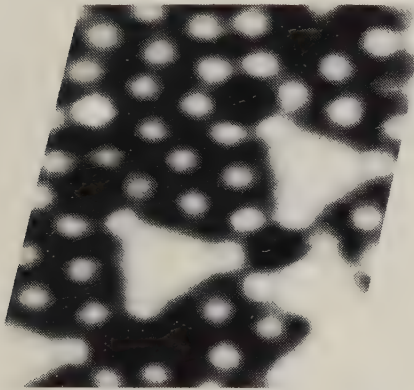
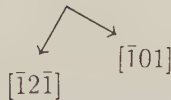


Abb. 6.3

CCT von $1/3$ ML Cu/Si(111)7x7
RT für $U = 2$ V und $I = 2$ nA.



Für $\Theta = 1/3$ ML (Abb. 6.3) ergibt sich ein weiteres Wachstum der auf den inneren Adatomen adsorbierten Cu-Atome zu Dreiecken, die dann eine vollständige Hälfte der Elementarzelle einnehmen. Hier erscheinen die Cu-Cluster zwischen 0.3 und 0.4 Å höher als die Adatome, aber wiederum niedriger als der Atomradius ($r_{Cu} = 1.35$ Å [100]) erwarten ließe. Die gemessene Höhe dieser Strukturen kann sich abhängig von der elektronischen Struktur der Tunnelspitze bei gleicher lateraler Auflösung um einige zehntel Å unterscheiden, jedoch lassen sich über den Adatompositionen lokale Maxima (0.03-0.1 Å, wegen der kleinen Kontrastunterschiede in Abb. 6.3 nicht zu sehen) der Clusterhöhe feststellen.

Die Höhenangaben (entsprechend der z -Komponente) wurden anhand von dopelatomaren Stufen auf der sauberen Si(111)-Fläche skaliert und mit der Mes-

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

sung atomarer Stufen eines Au(111)-Kristalls überprüft [70]. Die Maßstäbe in x - und y -Richtung ließen sich mit den bekannten Abmessungen der 7×7 -Elementarzelle kalibrieren. Messungen der 7×7 -Struktur in $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Bereichen zeigten keine von der xy -Position abhängige Verzerrung. Dagegen existiert eine systematische Verzerrung des xy -Systems: x und y schließen statt 90° einen Winkel von 102° ein. Diese Verzerrung ist nur bei den neueren Messungen durch ein entsprechend geändertes Raster ausgeglichen worden. Aus diesem Grunde mußten viele der hier gezeigten Abbildungen entzerrt werden, sofern die Verzerrung nicht durch Drifteffekte kompensiert wurde.

Eine genauere Analyse der Struktur soll für die Kondensation des Ag folgen. Einerseits ist der Atomradius von Ag ($r_{\text{Ag}} = 1.52 \text{ \AA}$ [100]) größer als der von Cu, womit es im STM leichter sichtbar sein sollte, andererseits vereinfacht die Nichtexistenz von Ag-Siliziden im Gegensatz zum Cu die Analyse der CCTs. Abb. 6.4 zeigt einen großen 7×7 -Bereich, auf dem bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{Sub}} = 130^\circ \text{C}$ $1/4 \text{ ML}$ Ag aufgedampft wurde. Auch hier sind, wie im Fall von Cu, die meisten Adatome und CHs (corner holes) der 7×7 -Struktur erkennbar. Daneben erkennt man eine ganze Reihe von kleinen erhabenen Clustern, die jeweils eine Hälfte der Elementarzelle einnehmen. Da solche Strukturen weder durch Defekte noch Verunreinigungen auftreten und Interdiffusion für diese Substrattemperatur ausgeschlossen werden kann, bestehen diese Cluster folglich aus den kondensierten Ag-Atomen. Ein Veränderung einzelner 7×7 -Adatome kann nicht festgestellt werden. Die tiefen Löcher, die an einigen Stellen der Oberfläche sichtbar sind, werden als Defekte interpretiert und nicht direkt mit den Clustern in Zusammenhang gebracht.

In Abb. 6.5 lassen sich die Ag-Cluster in hoher Auflösung und verschiedene Stadien ihres Wachstums erkennen. Das Bild stellt ein $140 \times 150 \text{ \AA}^2$ großes Gebiet mit einer mittleren Ag-Bedeckung von $1/3 \text{ ML}$ dar, aufgedampft mit $1/90 \text{ ML/s}$. U^+ ist positiv, d.h. die Elektronen tunneln in unbesetzte Probenzustände. Der kleinste im Bild sichtbare Cluster besteht aus einer dreieckigen Struktur

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

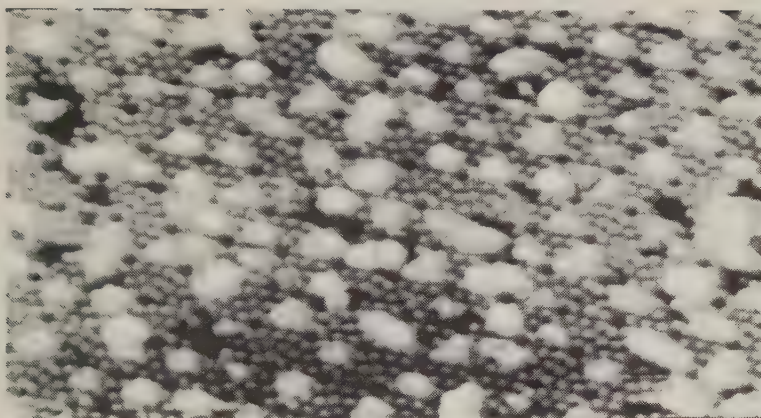


Abb. 6.4 CCT von 1/4 ML Ag/Si(111)7x7 für $U = 2\text{V}$, $I = 2\text{nA}$ und $T_{\text{Sub}} = 130^\circ\text{C}$. Dieses Bild wurde mit einer in $[111]$ -Richtung orientierten W-Spitze aufgenommen.

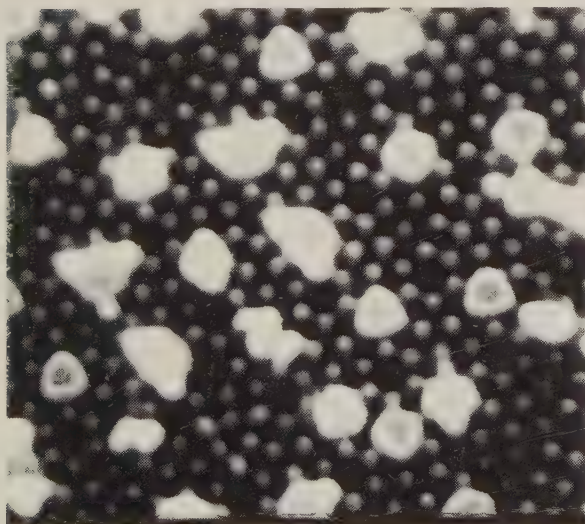


Abb. 6.5 CCT von 1/3 ML Ag/Si(111)7x7 gemessen mit hoher lateraler Auflösung für $U = 2\text{V}$, $I = 2\text{nA}$ und $T_{\text{Sub}} = 90^\circ\text{C}$.

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

mit abgerundeten Ecken. Die Kanten sind erhaben, die Mitte weist eine Vertiefung von $0.4 \text{ \AA}$ auf. Die inneren 3 Adatome der 7×7 -Hälften sind in diese Struktur einbezogen, während die äußeren in Lage und Aussehen unbeeinflusst bleiben. Da in den CCTs keine kleineren Cluster identifiziert (d.h. wiederholt gefunden) wurden, sollte dies die kleinste stabile Konfiguration repräsentieren. An verschiedenen Orten lassen sich die Stadien des Wachstums ablesen. Die Kondensation setzt sich fort, indem zum Keim weitere Ag-Atome hinzugefügt werden, bis eine Hälfte der Elementarzelle vollständig bedeckt ist.

Die Dichte dieser Cluster nimmt mit steigender Substrattemperatur ab, die Beweglichkeit der Ag-Atome wird erhöht und man bemerkt (z.B. bei 130°C Abb. 1b in [101]) eine überwiegend vollständige Bedeckung einer Hälfte und nur wenige Keime, womit diese Clustergröße energetisch günstiger als das Anfangsstadium sein sollte. Analysiert man die Positionen der Cluster, findet man, daß etwa $3/4$ auf der FH und $1/4$ auf der UH kondensieren. Die FH ist folglich reaktiver für Ag-Adsorption. Extremere als Ag verhält sich Pd; die Adsorption erfolgt für kleine Bedeckungen und Temperaturen nahe RT zu 95% auf der FH [91]. Ähnliches trifft auch für Cu zu; eine Auswertung der dreieckigen Strukturen, die die inneren Adatome bedecken (z.B. in Abb. 6.1) ergibt zu 90% eine Positionierung der Cluster auf der FH . Mit der Reaktivität der einzelnen Metalle nimmt auch die bevorzugte Adsorption auf der FH zu. Für Substrattemperaturen $RT < T_{Sub} < 130^\circ\text{C}$ stellte sich keine charakteristische Veränderung dieses Adsorptionsverhältnisses heraus. Andere CCTs zeigen, daß atomare Stufen und andere Unvollkommenheiten der Oberfläche einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Auswahl von Adsorptionsplätzen haben. Die hohe Nukleationswahrscheinlichkeit und große Dichte der möglichen Adsorptionsplätze scheint die Oberflächendiffusion soweit einzuschränken, daß eine bevorzugte Anlagerung an Stufen, Fehlstellen oder Verunreinigungen nicht auftreten kann.

Die Form des Kondensationskeims in den CCTs hängt neben der Polarität auch

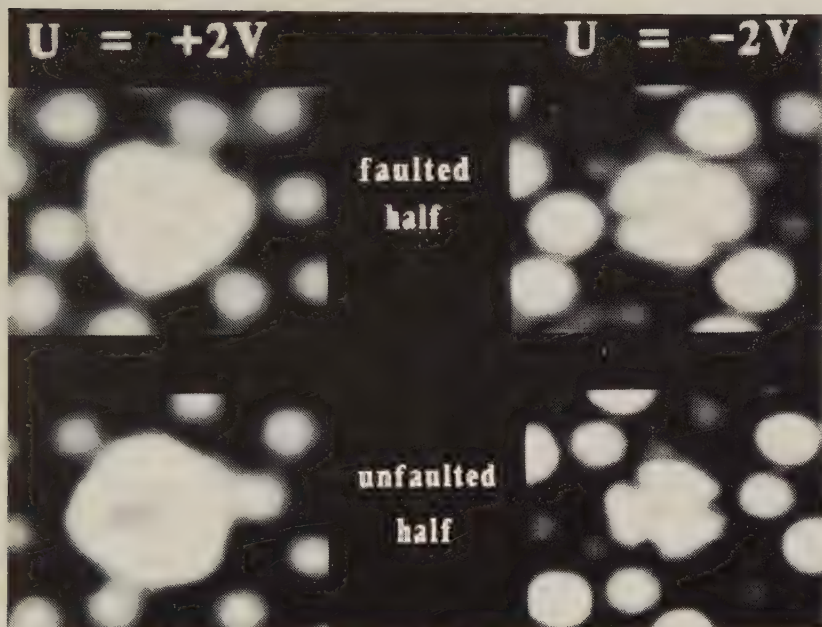


Abb. 6.6 CCT-Ausschnitte von $1/3$ ML Ag/Si(111)7x7, $U = 2$ V, $I = 2$ nA und $T_{Sub} = 90^\circ\text{C}$. Vergleich der CCTs des Ag-Kondensationskeims für besetzte bzw. unbesetzte Probenzustände auf der *FH* und *UH* (Die linke Seite zeigt Ausschnitte von Abb. 6.5).

von der Kondensation auf der *FH* oder *UH* ab. Abb. 6.6 zeigt CCTs des Keims für beide Hälften und Polaritäten stark vergrößert. Für die besetzten Zustände erkennt man auf der rechten Seite eine runde dreigeteilte Form, deren ovale Erhebungen auf den inneren Adatomen und etwas nach innen gerückt sitzen (man beachte, daß bei negativer Polarität auf der sauberen Fläche die inneren Adatome $0.15\text{--}0.3$ Å tiefer als die äußeren erscheinen). Einzelne Ag-Atome lassen sich nicht direkt identifizieren. Dies wäre für den Fall einer dichtgepackten Fläche von Ag-Atomen nicht verwunderlich, da solche Strukturen nur selten auflösbar sind (siehe Kap. 11.3 und [102]). Durch Absättigung von DB-Zuständen oder Diffusion in die Oberfläche ist die Clusterhöhe auch hier

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

0.5-1.0 Å kleiner als geometrisch erwartet. Ebenso ist die Korrugation insbesondere bei ausgebildeten Dreiecken gering. Schon die kleinsten Cluster überdecken neben den *DBs* der inneren Adatome auch die der 2. ML. Die in den CCTs sichtbare geringfügig abweichende Form der Keime auf *FH* und *UH* hängt direkt mit der Geometrie der 7x7-Struktur zusammen und wird in Kap. 7.2 diskutiert.

Ein geometrisches Modell dieses Keims läßt sich aus dem Vergleich mit der sauberen Fläche und beiden Polaritäten (Abb. 4.1 und Abb. 5.2) gewinnen. In beiden Fällen ist im Zentrum einer Elementarzellenhälfte über den vollständig abgesättigten Atomen der 2. ML eine Vertiefung, die der Ag-bedeckten Fläche ähnlich ist. Eine Anordnung von Ag-Atomen kann dort ausgeschlossen werden. Da Ag eine 5s-Elektronenkonfiguration besitzt, ist eine kovalente Bindung mit den *DBs* wahrscheinlich. Die Rinnen, die für $U = -2V$ auf *FH* und *UH* vom Zentrum zu den äußeren Adatomen verlaufen (Abb. 6.6), besitzen jeweils an den Positionen der *DBs* der 2. ML ein besonders auf der *UH* ausgeprägtes Minimum (modellhaft in Abb. 6.7a dargestellt), das nur mit der Absättigung von *DB*-Zuständen zu erklären ist und auf der sauberen Fläche so nicht auftritt. Anstelle der inneren Adatome entstehen längliche etwas nach innen gerückte Formen. Die ohnehin schon geringe Korrugation dieser Adatome bei besetzten Zuständen verschwindet vollständig.

Unbesetzte Adatomzustände ändern sich weniger extrem, dagegen werden in der CCT die Positionen zwischen den inneren Adatomen ausgefüllt. Folglich sollte sich jeweils ein Ag-Atom zwischen einem Adatom-*DB* und einem der 2. ML befinden, so daß die minimale Nukleationsform aus 6 Ag-Atomen bestehen würde (Abb. 6.7c). Ein Indiz dafür gibt auch ein Schnitt durch die CCT für $U = 2V$ in Abb. 6.7b. Das zum Ag gebundene innere Adatom erscheint nur 0.35 Å höher als das ungebundene, so daß eine Anordnung seitlich des Adatoms wahrscheinlich ist. Das Minimum über den *DBs* der 2. ML läßt sich durch geringeren Abstand zu diesen Atomen als zu den Adatomen erklären, so

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

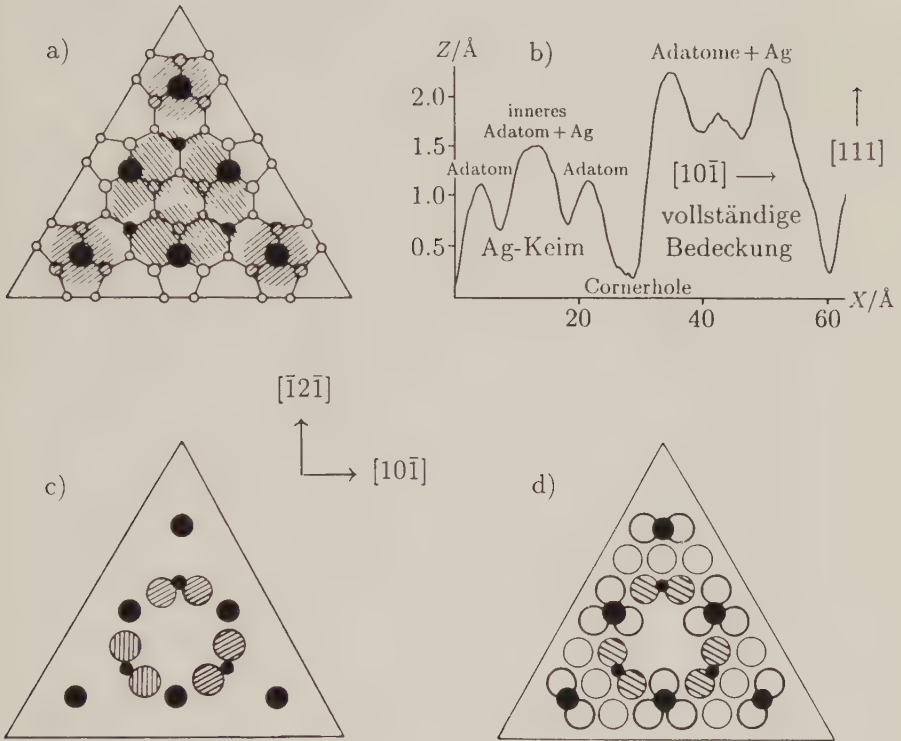


Abb. 6.7 (a) Darstellung der CCT-Maxima auf der UH für $U = -2V$ (Abb. 6.6) und Skizzierung der 1.-3. ML (Kreisdurchmesser abhängig von der ML-Tiefe). Volle Kreise kennzeichnen DBs der sauberen Fläche. (b) Schnitt über 3 am Rand liegende Adatome der FH für den Ag-Keim und eine vollständige zweidimensionale Bedeckung, bei der alle Adatome mit Ag bedeckt sind ($U = 2V$). Die tiefere Position des inneren Ag-bedeckten Adatoms kann mit Position des Ag zwischen zwei DB-Zuständen erklärt werden. (c) Modell des Ag-Keims, Ag-Atome finden sich jeweils zwischen einem DB eines Adatoms und einem der 2. ML. (d) Darstellung der Anordnung von Ag-Atomen eines "vollständigen Dreiecks". Die mit breitem Rand als offener Kreis gezeichneten Ag-Atome liegen unmittelbar über Adatomen und sind mehrere zehntel Å höher angeordnet, da die anderen in die Oberfläche eindringen.

6.2.1 Nukleation von Cu und Ag

daß dort eine nahezu vollständige Sättigung besetzter Zustände auftritt. Im Vergleich dazu zeigt die saubere Fläche bei orts aufgelösten spektroskopischen $I(U)$ -Kennlinien für diese Zustände ein Maximum in der differenzierten $I(U)$ -Kurve über den DBs der 2. ML bei $U \sim -1.2\text{ V}$ [103], das mit Ag-Bedeckung nicht mehr zu beobachten ist.

Das weitere Wachstum des Keims soll anhand von Abb. 6.5 und 6.7b erörtert werden. Für $U = 2\text{ V}$ ist bei größeren Clustern mit $1.1\text{ \AA}$ eine deutliche Überhöhung der äußeren Adatome (Abb. 6.7b) zu sehen. Aufgrund Korrugation und Ausdehnung muß man mindestens 3 Ag-Atome pro Adatom vermuten, von denen mindestens eines auch zum entsprechenden DB der 2. ML gebunden ist. Da mehr Ag-Atome kondensieren als zur Sättigung der DBs notwendig wären, ist die Korrugation nur geringfügig kleiner als der Atomradius von Ag. Insgesamt werden Ag-Atome immer im Bereich von DBs gebunden, wobei die inneren DBs wesentlich reaktiver sind. Die niedrigere Höhe bedeckter innerer Adatome (Abb. 6.7b) hängt wohl mit der starken Bindung zu den Ag-Atomen des Keims zusammen, so daß dort weniger zusätzliche Ag-Atome kondensieren. In der Mitte einer Hälfte sind auch bei nahezu vollständig bedeckenden Clustern ähnliche Vertiefungen wie beim Keim zu sehen, wobei sich die etwas kleinere Tiefe mit dem begrenzten Auflösungsvermögen begründen läßt. Die Wechselwirkung mit den Dimeren an den Kanten der Elementarzellenhälften ist inaktiv oder sogar abstoßend, so daß bei den kleinen Bedeckungen dort keine Ag-Atome kondensieren. Deshalb ist ein auf Nachbarhälften übergreifendes Wachstum selten zu beobachten und erfolgt abhängig von der Diffusion nur zufällig.

Die Frage, ob ein oder mehrere Ag-Atome in CHs diffundieren, ist kaum zu beantworten. Nimmt man an, daß ein Ag-Atom den DB-Zustand im CH in der 4. ML sättigen würde (was nicht unwahrscheinlich ist) ergäbe eine CCT-Messung wegen der Sättigung des DBs nur eine etwas geringere Korrugation für das CH. Da aber aufgrund von Spitzeneffekten die Höhendifferenz von CH und Adatom auch bei Aufnahmen mit gleich guter lateraler Auflösung zwischen 1.8 und $2.5\text{ \AA}$ schwanken kann, ist dieses Atom schwerlich anhand der

Topographie zu detektieren. Ein elektronischer Nachweis wäre möglich, wenn der *DB*-Zustand spektroskopisch nachweisbar wäre. Hamers et al. [48] glauben diesen *DB*-Zustand im *CH* der sauberen Fläche spektroskopisch erfassen zu können (andere Autoren konnten diesen nicht nachweisen und vermuten, daß Transmissionseffekte vorliegen [52]), jedoch verhindern mögliche Spitzen- und Transmissionsartefakte derzeit eine Unterscheidung zwischen Ag-Atom und nicht aufgelöstem *DB*-Zustand. Mehrere Ag-Atome im *CH* sollten aufgrund von Korrugation oder Gitterverzerrungen sichtbar werden, sind aber nicht beobachtet worden.

Aus der Diskussion läßt sich das in Abb. 6.7d gezeigte Modell entwerfen (die Ag-Atome wurden entsprechend einer Ag(111)-Netzebene angeordnet, Nächster-Nachbarabstand: 2.9 Å). Die Darstellung gibt die ungefähre Lage der Ag-Atome wieder. Die 7x7-Rekonstruktion besitzt eine sehr raue und offene Oberfläche (Abb. 5.1), daher wird eine Diffusion in die Oberfläche möglich. Wie oben beschrieben, dringen z.B. die Atome des Keims in die Oberfläche zwischen *DB*s der 1. und 2. ML ein. Ebenso sollten die Ag-Atome am Rand zwischen zwei Ad-Atomen tiefer als über den Ad-Atomen liegen; bei genauer Analyse der in Abb. 6.5 dargestellten Daten erkennt man eine Vertiefung an den entsprechenden Stellen (im Bild nicht gut zu sehen). Damit können auf einer Elementarzellenhälfte bei niedriger Bedeckung 24-30 Ag-Atome kondensieren und als zweidimensionale Insel aufwachsen. Dieses Modell ist auch völlig konsistent mit der Aufdampfmenge von 1/3 ML Ag, der Clusterdichte und deren Größe.

Insgesamt erhält man aus der Analyse von CCTs beider Polaritäten und Zugrundelegung des DAS-7x7-Modells ein Strukturmodell der Ag-Cluster, das grundlegende elektronische Effekte, Adsorptionsplätze, ebenso wie die raue Oberflächenstruktur erklären kann. Eine Lagebestimmung der Ag-Atome mit anderen Meßmethoden wäre wegen der nicht-periodischen Anordnung nur mit SEXAFS (surface extended X-ray adsorption fine structure) oder PED (photoemission diffraction) denkbar, ist aber bisher nicht bekannt. Eine genaue Strukturberechnung ist mit heutigen Mitteln schwierig, weil der atomare Aufbau der

6.2.2 Spektroskopie am Ag/Si(111)7x7-Interface

7x7-Unterlage sehr kompliziert ist. Einfacher wäre aber eine Rechnung, die nur Si-Atome in der Nähe des Keims berücksichtigen würde. Bisherige Adsorptionsberechnungen beschränken sich meist auf die 2x1-Rekonstruktion oder setzen eine nicht-rekonstruierte Oberfläche voraus [61]. Indizien, die das vorgeschlagene Modell unterstützen, erhält man aus spektroskopischen Daten, die im folgenden diskutiert werden.

6.2.2 Spektroskopie am Ag/Si(111)7x7-Interface

Um mehr Informationen über das elektronische Verhalten der Ag-Atome zu erhalten, wurde bei mehreren Messungen simultan zur CCT für jeden Meßpunkt eine $I(U)$ -Kennlinie in konstantem Abstand aufgenommen. Ein repräsentatives Ergebnis für 1/3 ML Ag auf Si(111)7x7 zeigen Abb. 6.8 und 6.9. Die laterale Auflösung ist schlechter, als in den Beispielen oben, jedoch lassen sich bei Abb. 6.8a in der CCT deutlich die Asymmetrie der Adatomstruktur und die über dem Adatomniveau liegenden dreieckigen Ag-Cluster erkennen (Adatome in der FH liegen in der CCT höher, ebenso wie äußere Adatome im Vergleich zu den inneren). Die Ag-Cluster besitzen nicht die in Abb. 6.5 deutlich sichtbare Vertiefung im Zentrum, was mit mangelnder lateraler Auflösung erklärbar ist.

In Abb. 6.8b wurde für die Spektroskopiespannung $U = 0.5 \text{ V}$ (Tunneln in unbesetzte Zustände der Probe) der Strom in Abhängigkeit von x und y (engl. current image, CI) geplottet. Hier lassen sich elektronische Charakteristika der Ag-Kondensation erkennen. An den Positionen der Ag-Inseln erkennt man dunkle Flächen im CI, gleichbedeutend mit einem verschwindend geringen Strom ($I < 0.01 \text{ nA}$). Das gleiche Ergebnis erhält man ebenso für $U = -0.5 \text{ V}$ (nicht dargestellt). Wie in Kap. 2.1.4 gezeigt, läßt sich dieser Strom qualitativ mit einer geringen lokalen Zustandsdichte gleichsetzen. Im Vergleich zu den unbedeckten Elementarzellen ist die Bildung von Ag-Inseln also direkt mit einer Zustandsdichtereduzierung im Bereich von 0.5 V über und unter E_F verknüpft. Im Gegensatz dazu besitzen die Adatome der sauberen 7x7-Fläche metallische

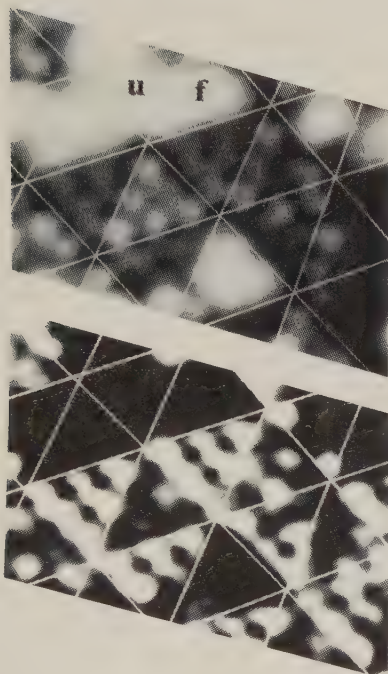
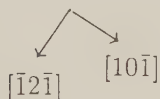


Abb. 6.8

1/3 ML Ag/Si(111)7x7, $T_{Sub} = 130^\circ C$. (a) CCT bei $U = 2V$ und $I = 4 nA$, FH und UH sind als **f** und **u** eingezeichnet. (b) Simultan zur CCT gemessenes CI bei $U = 0.5V$. Der Strom wird analog zu den z -Werten in der CCT in Grauwerten abgestuft dargestellt.



Oberflächenzustände, die auch für Spannungen nahe E_F einen gut meßbaren Tunnelstrom bewirken (in Abb. 6.8b an den hellen Flecken erkennbar) [50].

Bevor dieser Effekt genauer untersucht wird, sollen die lokalen $I(U)$ - und $dI(U)/dU$ -Kennlinien (Abb. 6.9a und b) im Bereich $U = -2V \dots +2V$ für ausgewählte Positionen auf den Ag-Inseln und unbedeckten Adatomen analysiert werden. Es zeigt sich, daß im Bereich $-0.5V < U < 0.9V$ der Tunnelstrom über den Ag-Inseln minimal ist, während über den Positionen der Si-Adatome ein deutlicher Beitrag zu erkennen ist, übereinstimmend mit der Stromverteilung im CI. Würde man eine Regelspannung innerhalb dieses Bereiches wählen (genauer $0.3V < |U_0| < 0.5V$), ließe sich noch CCTs von den Si-Adatomen aufnehmen, sobald aber die Tunnelspitze in den Bereich der Ag-Inseln führe, würde sie wegen der extremen Zustandsdichtereduzierung, die keinen Tunnelstrom zuläßt, unweigerlich die Probe berühren und zerstört werden.

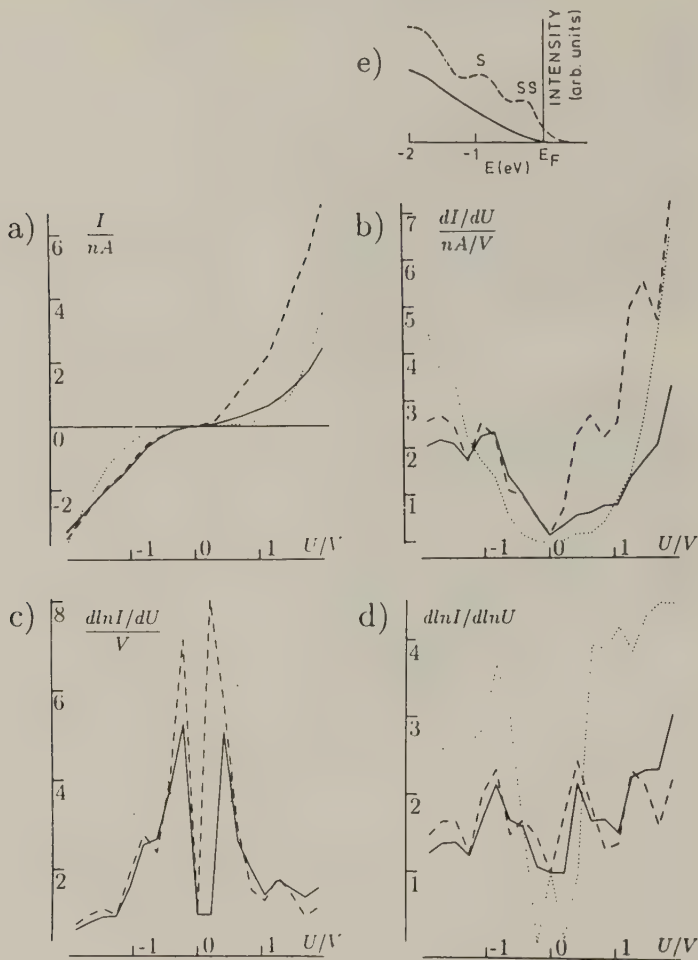


Abb. 6.9 (a) $I(U)$ -, (b) $dI(U)/dU$ -, (c) $d^2I(U)/dU^2$ und (d) $d^3I(U)/dU^3$ -Kennlinien zur CCT in Abb. 6.8. Die gestrichelten (durchgezogenen) Linien geben den Verlauf für Adatome in der UH (FH) wieder, die gepunkteten Linien den Verlauf für die Ag-bedeckten Flächen. Die Kurve (a) besteht aus 20 I -Werten, die im Abstand von 0.2 V aufgezeichnet wurden. Die drei anderen Kurven wurden aus (a) rechnerisch erzeugt. (e) Vergleich mit ARUPS-Messungen ([104], $\hbar\omega = 21.22$ eV) der sauberen (gestrichelte Linie) und der mit 1/3 ML Ag-bedeckten (durchgezogene Linie) Si(111)7x7 für 15° Polarwinkel im $[1\bar{1}2]$ Azimut, bei dem die metallischen Si-Oberflächenzustände SS deutlich sichtbar werden.

6.2.2 Spektroskopie am Ag/Si(111)7x7-Interface

Dieses Ergebnis enthalten auch die $dI(U)/dU$ -Kennlinien, die durch Differenzbildung benachbarter Punkte aus den Rohdaten erzeugt wurden. Für die Ag-bedeckten Flächen ist die Stromänderung (insbesondere nahe E_F) immer wesentlich kleiner als für die Adatompositionen. Maxima in dieser Kurve lassen sich analog mit Zustandsdichtemaxima korrelieren. Bei etwa $-0.9V$ kann man über den Adatomen ein Maximum sehen, das den in der Nähe befindlichen DBs der 2. ML zugeordnet wird [48,50] und wegen der begrenzten lateralen Auflösung auch an dieser Position mit zum Strom beiträgt.

Bevor Rückschlüsse auf die Ag-Inseln gezogen werden, sollen noch zwei weitere Darstellungen behandelt werden. Mit zunehmender Spannung nimmt auch die Transmission maßgeblich zu, so daß mit der Entfernung von E_F eine Überbewertung in der differenzierten Kurve erfolgt, was der näherungsweise exponentielle Anstieg in Abb. 6.8b beweist. Setzt man in einem einfachen Modell die Transmission exponentiell abhängig von der Spannung an, folgt:

$$I(U) \sim e^U \Rightarrow d \ln I(U)/dU = 1. \quad (6.1)$$

In dieser Darstellung sollte der Einfluß der Transmission kompensiert sein (Abb. 6.9c). Hier erscheinen aber nun Zustände nahe E_F überbewertet, was durch eine Multiplikation mit U ausgleichbar ist. Dann ergibt sich die in Kap. 2.1.4 diskutierte Darstellungsform: $\rho \sim d \ln I/d \ln U = U/I \cdot dI/dU$ (Abb. 6.9d). Wesentlich dabei ist, daß nur Transmissionseffekte kompensiert werden. Abstandseffekte, die bei verschiedenen Regelspannungen U_0 (diese bestimmt für jede $I(U)$ -Kurve schließlich den lokalen Abstand zur Probe) auftreten, bleiben auch in dieser Darstellung enthalten [105]. Ein kritischer Punkt ist, daß schon bei leicht verrauschten Kurven besonders in der Nähe des Nullpunkts durch diese Ableitung künstlich Strukturen entstehen können.

Um Abstandseffekte auszuschließen, sind zum Vergleich $I(U)$ -Kurven auch für $U_0 = +2V$ aufgenommen worden (nicht abgebildet). Dort dort im Bereich $-1.0V < U < 0.9V$ auftretende Zustandsdichtereduzierung über den Ag-Inseln bestätigt das für $U_0 = -2V$ gefundene Ergebnis. Das Fehlen von Zuständen um

6.2.2 Spektroskopie am Ag/Si(111)7x7-Interface

E_F läßt sich aus der Wechselwirkung der Ag/Si-Grenzschicht verstehen, bei der die metallischen Oberflächenzustände des Si vollständig abgesättigt werden.

Die $I(U)$ -Kennlinien (in der Darstellung von Abb. 6.9d) weisen über den Adatompositionen für die Spannungen Maxima auf, wo aus IPS- (inverse Photoemission, [106,107]) und ARUPS-Messungen (Abb 6.9e und [108]) Oberflächenzustände der sauberen Si(111)7x7 bekannt sind:

- ▷ $U = +0.4 \text{ V}$ unbesetzte metallische Adatomzustände
- ▷ $U = -0.3 \text{ V}$ besetzte metallische Adatomzustände
- ▷ $U = -0.9 \text{ V}$ DB-Zustände der 2. ML
- ▷ $U = -1.7 \text{ V}$ in [111]-Richtung orientierte Bindungszustände (engl. back-bonds)

Nach den STM-Messungen verschwinden über den Ag-Inseln nur die Oberflächenzustände nahe E_F vollständig, während die anderen mit stark verminderter Intensität (in Abb. 6.9b nur als Schulter erkennbar) auftreten und im Rahmen der Meßgenauigkeit auch ihre energetische Lage behalten. Bemerkenswert ist, daß Abb. 6.9d nur die Position der Zustände verdeutlicht, aber Aussagen über die Intensität sicherer aus Abb. 6.9b zu entnehmen sind, da schwächere Effekte in den logarithmischen Kurven auch durch Abstandseffekte oder Rauschen hervorgerufen werden können. Damit unterstützen die $I(U)$ -Messungen die oben vermutete Absättigung der DB-Zustände durch das Ag-Kondensat. ARUPS-Messungen einer bei RT mit Ag-bedeckten Si(111)7x7 besitzen dieselbe Tendenz (Abb. 6.9e, siehe auch [109]). Dort verschwinden die Zustände, die den DBs der 2. ML zugeschrieben werden, vollständig. Die $I(U)$ -Kurven zeigen außerdem bei den unbesetzten Zuständen zusätzliche Maxima zwischen $U = 0.7 \text{ V}$ und 1.0 V , die durch die Ag/Si Wechselwirkung entstehen. Es sei noch erwähnt, daß sich auf den Ag-Clustern die größte Zustandsdichtereduzierung über den Positionen der inneren Adatome und den DBs der 2. ML zeigt, während im Zentrum und an den Kanten einer Hälfte die Barriere deutlich abnimmt, was nach dem oben entwickelten Clustermodell zu erwarten wäre. Zusammenfassend gesehen entfernen bzw. sättigen die Ag-Cluster die

6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

DB-Zustände und stabilisieren damit die Oberflächenstruktur, was auch auf die Ag/Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -R30°-Rekonstruktion (Kap. 6.4.2) zutrifft.

6.3 Phasenübergang und Rekonstruktion

Wird das metallbedeckte Substrat für Bedeckungen $0.5 \text{ ML} < \Theta < 2 \text{ ML}$ auf Temperaturen von $300 - 600^\circ\text{C}$ geheizt oder wird auf die heiße Probe gedampft, so entsteht eine gemischte Phase aus Metall- und Si-Atomen. Dabei wird unterschieden zwischen geordnet und kommensurabel zum Grundgitter aufwachsenden Systemen und solchen, die nicht periodisch zum Grundgitter aufwachsen bzw. rekonstruieren. Letzteres führt zu inkommensurablen Schichten, die meist schwach gebunden sind und zum Gitter geordnet, gedreht oder axial komprimiert aufwachsen können und oft auch Domänenbegrenzungen aufweisen [110]. Die i.a. auf der unbedeckten Probe entstehende Si(111)7x7-Oberfläche kann für Bedeckungen unterhalb der Sättigung der rekonstruierten Phase in Teilbereichen der Probe auftreten.

Die am häufigsten auftretenden Rekonstruktionen der metallbedeckten Si(111)-Fläche sind $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° (im Fall von Ag, Al, Ni, Pd, Pt, Ta, Ga, In) und $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ (Al, Pt). Abhängig vom Heizprozeß können für Ag noch 3x1- und für Ni, Pd, Pt und Ta auch 1x1-Rekonstruktionen auftreten. Der Übergang in diese Rekonstruktionen soll in vielen Fällen über eine modifizierte 7x7-Struktur (sog. α -7x7) stattfinden [111]. Für Ni/Si(111) kann auch eine $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ - R23.4°-Überstruktur auftreten, die auch schon im STM nachgewiesen werden konnte [112]. Eine weitere interessante Ausnahme bildet Cu, das als zweidimensionale inkommensurable Schicht auf dem Si(111)-Substrat rekonstruiert.

6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

Die geheizte Cu/Si-Phase wurde für die Bedeckungen $1/3 < \Theta < 2 \text{ ML}$ und Substrattemperaturen $400^\circ < T < 560^\circ\text{C}$ im Hinblick auf die "5x5"-Rekonstruktion untersucht. Proben, die während oder nach dem Aufdampfen auf die gleiche

Temperatur geheizt wurden, zeigten keine Unterschiede bei den Messungen. Für $\Theta < 2/3$ ML war in LEED und STM-Aufnahmen nur die 7×7 -Struktur erkennbar, ohne daß direkte Hinweise auf die Cu-Kondensation gefunden wurden. In diesem Kapitel werden im wesentlichen Experimente mit $\Theta = 1.8$ ML und $\Theta = 1.0$ ML diskutiert. Die Präparation erfolgte durch Heizen auf 560° und 500°C für 60 s nach dem Aufdampfen.

LEED-Messungen für $\Theta = 1.8\text{ML}$ (Abb. 6.10a) zeigen Reflexe sechszähliger Symmetrie, die um die Si(0,1)-Reflexe (sog. Satellitenreflexe) angeordnet sind. Auswertungen solcher Messungen weisen auf eine Struktur hin, die als eine inkommensurable Oberflächenstruktur auf dem Si(111)-Grundgitter identifiziert wurde. Das Verhältnis der reziproken Gittervektoren beträgt 0.816 ± 0.003 [92] und deutet auf eine zum Grundgitter inkommensurable Lage hin. Eine Überstruktur mit dem ähnlichen Verhältnis von 0.8 (damit wäre eine 5×5 -Struktur möglich) scheidet aus, weil die Intensitäten um die Si(0,1)-Reflexe stark variieren (Abb. 6.10a und [92], deshalb wird hier 5×5 in Anführungszeichen gesetzt). Da die Breite der Cu-"5x5"-Reflexe mit den Si(0,1)-Reflexen nahezu identisch ist, muß eine ähnlich langreichweitige Ordnung auftreten. Eine Sättigung der Cu-Rekonstruktion tritt für $1.0\text{ML} < \Theta < 1.3\text{ML}$ ein [92,113]. Deshalb sollte man für $\Theta = 1.8\text{ML}$ eine vollständige "5x5"-Phase, im anderen Fall eine Mischung aus "5x5"- und rekonstruierter Phase der sauberen Si(111)-Fläche oder eine unterschiedliche Rekonstruktion erwarten, wenn die Sättigung noch nicht erreicht ist. In LEED-Messungen sind im ersten Fall nur die 1×1 -Reflexe des Si und die "5x5"-Reflexe sichtbar (Abb. 6.10a). Für Bedeckungen unterhalb der Sättigung ist eine Überlagerung aus Si(111) 7×7 - und "5x5"-Reflexen zu sehen (Abb. 6.10b). Im STM sollte eine solche Probe sowohl Gebiete mit Cu-freier 7×7 , als auch mit einer "5x5"-Überstruktur zeigen. Dabei sind auch die Grenzgebiete der beiden Rekonstruktionen interessant, da eine Anpassung eines Si-Grundgitters anhand der 7×7 -Struktur möglich ist, das auf die "5x5"-Struktur übertragen werden kann.

6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

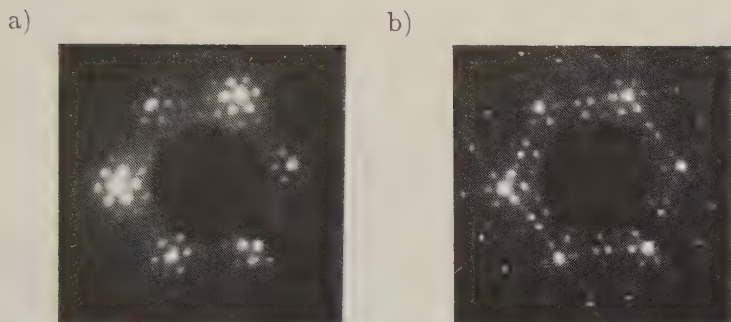


Abb. 6.10 LEED-Aufnahmen von Cu/Si(111)7x7 für 50 eV Elektronenenergie und (a) 1.8 ML, (b) 1.0 ML Cu-Bedeckung.

Bei Bedeckungen unterhalb der Sättigung beweisen die STM-Resultate generell die Tendenz des Systems, große Inseln in der Größenordnung von 100 nm^2 zu formieren, die nur eine Rekonstruktion enthalten. Überraschenderweise ließ sich häufig in Grenzgebieten zwischen "5x5"- und 7x7-Bereichen eine weitere Oberflächenstruktur feststellen (Abb. 6.11), die eine geringere Cu-Konzentration als die "5x5" aufweisen muß, weil die 7x7-Elementarzellenhälften und z. T. Adatome sichtbar sind. Diese Strukturen sind in LEED nicht auflösbar, weil sie nicht geordnet auftreten; sie sind aber charakteristisch für diesen Grenzbereich. Abb. 6.11 stellt diese für positive Probenspannung (*B*) zusammen mit den direkt angrenzenden 7x7- (*A*) und "5x5"-Bereichen (*C*) dar, um Hinweise auf den Wachstumsmechanismus zu erhalten. Die einzelnen Einheiten erscheinen ringförmig, bestehend aus drei ellipsoidähnlichen Formen für positives *U* und sind strukturlos für negatives *U* (nicht abgebildet). Drei Einheiten bedecken vollständig eine Elementarzellenhälfte und sind für negatives *U* ca. $1.0 \text{ \AA}$ höher als die Adatome angeordnet. Häufig ist die unterhalb liegende 7x7-Struktur noch deutlicher zu sehen. Dieses Beispiel wurde ausgewählt, weil es Rekonstruktionen und das Grenzgebiet klar erkennen läßt.

Die atomare Anordnung dieser Einheiten ist nicht deutlich mit der 7x7-

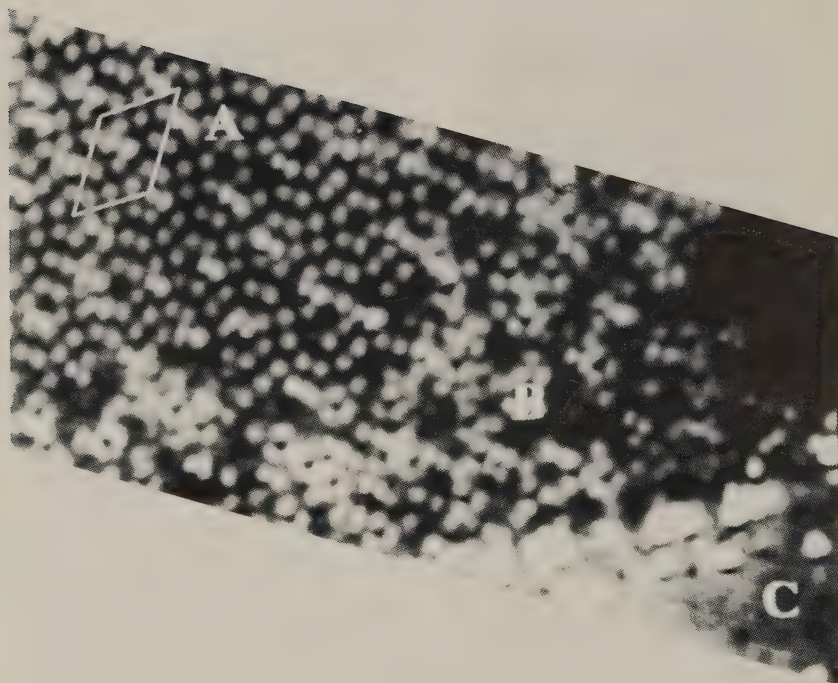


Abb. 6.11 CCT vom Grenzgebiet (B) zwischen 7x7 (A) und "5x5"-Rekonstruktion (C), $\Theta = 1 \text{ ML}$, $U = 2 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$.

Periodizität der sauberen Fläche korreliert. Einige der ringförmigen Strukturen wurden auf intakten 7x7-Elementarzellen beobachtet und sind auf drei benachbarten Adatomen zentriert. Der Ringdurchmesser ist kleiner als für Cu-Atome, die sich auf den Adatomen befinden. Da spektroskopische Aufnahmen dazu nicht vorliegen, ist die Frage, ob an der Oberfläche ein Cu-Silizid entsteht, bei dem entweder Si- oder Cu-Atome oben sitzen, kaum zu beantworten. Wahrscheinlich ist jedoch, daß durch zunehmende Bildung dieser Cu/Si-Strukturen Spannung innerhalb der 7x7-Elementarzellen entsteht, die zum Aufbrechen von Si-Bindungen führt und diese zufällige Anordnung zur Folge hat.

Für $\Theta = 1 \text{ ML}$ zeigt der größte Teil und für $\Theta = 1.8 \text{ ML}$ die gesamte Oberfläche

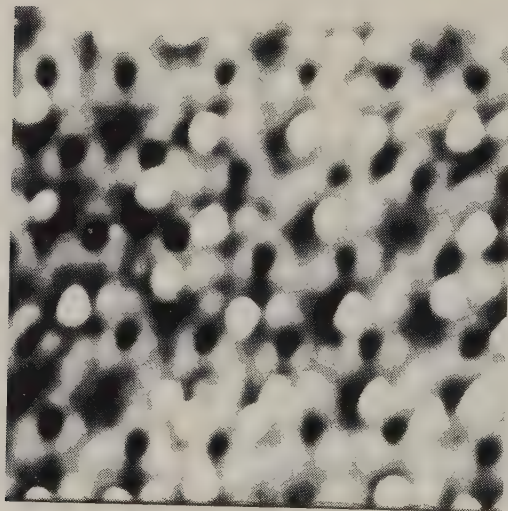
6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

bei positiver Probenspannung die in Abb. 6.12a dargestellte Struktur. (Eine Driftkorrektur war nicht nötig, da ein Vergleich mit den anhand der 7x7-Struktur entzerrten CCTs keine signifikante Drift ergibt). Folglich sollte es sich um eine Abbildung der "5x5"-Rekonstruktion handeln. Charakteristisch sind (Abb.6.12b) die nahezu regelmäßig auftretenden Vertiefungen (ca. 0.8 Å) und die zufällig verteilt erscheinenden Erhöhungen (ca. 1.3 Å). Die Korrugation zwischen höchsten und tiefsten Punkten entspricht mit etwa 2 Å derjenigen der 7x7-rekonstruierten Oberfläche. Bei negativer Spannung sind die Erhöhungen weniger ausgeprägt oder können abhängig von den elektronischen Eigenschaften der Spitze in der CCT sogar verschwinden (nicht abgebildet).

Zuerst sollen die Positionen der Vertiefungen betrachtet werden. Wie beschrieben, variieren deren Abstände untereinander und können deshalb nicht verantwortlich für die beobachteten LEED-Intensitäten sein. Der mittlere Abstand der Vertiefungen beträgt das 5.1 ± 0.1 -fache des Si(111)-Nächsten-Nachbar-Abstandes und ist somit nur geringfügig größer als die Periodizität des inkommensurablen Gitters. Den Vertiefungen kommt vermutlich die gleiche Bedeutung wie den *CHs* der 7x7-Struktur zu, nämlich Relaxation der durch die "5x5"-Rekonstruktion erzeugten Spannung. Die etwas unregelmäßige Anordnung und Form ließe sich aus der ortsabhängigen Versetzung zwischen der Si-Unterlage und der inkommensurablen "5x5"-Struktur erklären. Für die beobachteten LEED-Reflexe müssen aber andere Gründe ausschlaggebend sein. Das grundlegende Problem besteht darin, daß ein atomares Modell zu einer regelmäßigen Korrugation der Oberflächenstruktur führen sollte, die durch die Unterschiede der Gitterparameter des Si- und des "5x5"-Gitters gegeben sind, was aber in CCTs nicht aufgelöst wird.

Die Vertiefungen sollen näherungsweise zur Abteilung einer "Elementarzelle" verwendet werden (Abb. 6.12b). Auffallend ist, daß die mehr als 1 Å korrugierten Erhöhungen sehr unregelmäßig auftreten (0-2 pro Elementarzelle). Folgende Erklärungen sind denkbar:

a)



b)

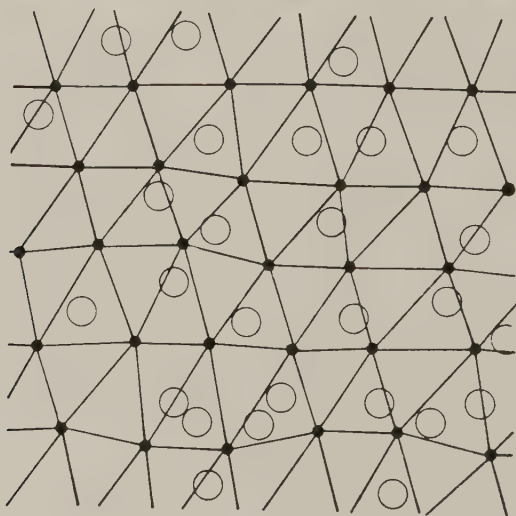


Abb. 6.12 (a) CCT der "5x5" für $\Theta = 1 \text{ ML}$, $U = 2 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$.
 (b) Charakteristische Positionen in der CCT (Löcher: volle Kreise, Erhebungen: offene Kreise). Zwischen den Vertiefungen wurden zur Verdeutlichung Elementarzellen eingezeichnet.

6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

- (a) Kondensation von Cu-Clustern auf den DBs von Si-Atomen bzw. Ad-
atomen.
- (b) Cu-Cluster, die zur unterliegenden 2D-Cu-Schicht gebunden sind.
- (c) Durch die Cu-Lage an die Oberfläche diffundierte Si-Atome.

In den ersten beiden Fällen könnte es sich um aus der 2D-Cu-Schicht ausgeschiedene überschüssige Cu-Atome handeln, deren Auftreten von der lokalen Cu-Konzentration abhängt. Dagegen spricht, daß solche Cluster auch in der Nähe benachbarter 7x7-Gebiete gefunden wurden; in diesem Fall würde man eher eine weitere Formation von "5x5"-Strukturen erwarten. Für (a) sollten spektroskopische $I(U)$ -Kennlinien eine Zustandsdichtereduzierung nahe E_F , ähnlich der bei RT kondensierten Cu-Cluster, aufweisen. Tatsächlich ist über den Erhöhungen in den $I(U)$ -Kurven kein solcher Effekt zu beobachten. Außerdem beinhalten diese eine starke Asymmetrie zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, die man von Cu 4s-Orbitalen nicht erwarten sollte. Damit ist es wahrscheinlich, daß es sich bei den Erhöhungen um Si-Atome handelt, die möglicherweise ein nicht vollständig abgesättigtes DB in [111]-Richtung aufweisen, womit sich die 1.3 Å große Korrugation erklären ließe. Ein weiterer Hinweis sind zwei schwache Maxima ($U = -0.2$ V und -0.8 V) bei den besetzten und eines ($U = 0.4$ V) bei den unbesetzten Zuständen, die sich in der berechneten $d \ln I / dU$ -Kurve zeigen und Zustände aus der Si-Cu Wechselwirkung oder auch reine Si-Zustände sein können. Die Überlagerung von "5x5"-Strukturen mit dem Si-Grundgitter (angepaßt mit einer im gleichem Bild vorhandenen 7x7-Struktur; nicht abgebildet) zeigt, daß diese Erhöhungen sich nicht auf definierten Gitterpunkten befinden, so daß eine direkte Bindung zum Substrat ausscheidet. Dagegen weichen die Positionen der Vertiefungen oft nur wenig von einem definierten Si-Grundgitterpunkt ab. Eine Festlegung dieses Gitterpunkts lassen die Daten nicht zu, weil eine Verbindung von "5x5"- und 7x7-Struktur in der CCT nicht durchführbar ist, so daß nur die Gitterparameter, nicht aber die Atompositionen festgelegt werden können.

Auch in den übrigen Bereichen läßt sich keine Zustandsdichtereduzierung

6.3.1 Si(111) "5x5" - Cu

finden, auffällig dagegen ist (verglichen mit den Erhöhungen) ein stärkerer und nahezu exponentieller Anstieg des Stromes in den $I(U)$ -Kurven, der auch nahe E_F eine endliche Steigung besitzt. Damit liegt die Vermutung einer metallischen Oberflächenphase des Cu nahe. Da in AES-Messungen ein Knickpunkt des Cu $M_{2,3}$ VV-Signals erst bei Bedeckungen oberhalb von 1 ML auftritt [97], könnte eine hexagonal gepackte 2D-Schicht von Cu-Atomen vorliegen. Dies würde auch erklären, warum die einzelnen Cu-Atome nicht sichtbar sind, da dichtgepackte Strukturen nur in Ausnahmefällen in der CCT aufgelöst werden können. Eine langreichweitige zusammenhängende Schicht kann ausgeschlossen werden, weil dann bei größerer Bedeckung ein reines 2D-Wachstum stattfinden sollte. Dies steht aber im Widerspruch zu den unten beschriebenen Ergebnissen, die für höhere Bedeckungen die Formierung von 3D-Clustern zeigen. Aus der Sättigungsbedeckung ($\Theta < 1.3$ ML) läßt sich unter der Annahme einer hexagonalen Packung die Dichte der Cu-Atome auf der Oberfläche bestimmen. Jedes Si-Oberflächenatom der nicht-rekonstruierten Si(111)-Fläche mit DB beansprucht eine Fläche von $12.7 \text{ \AA}^2$, Cu-Atome in hexagonaler Packung lediglich $5.9 \text{ \AA}^2$. Damit wären bei hexagonaler Packung maximal $2/3$ der Oberfläche mit Cu-Atomen überzogen.

CCTs mit höherer Auflösung (Abb. 6.13) zeigen in den Bezirken zwischen den Vertiefungen (große ausgefüllte Kreise) kleine Maxima (kleine ausgefüllte Kreise), deren Abstände dem Si(111)-Grundgitter entsprechen. Demnach ist die 7×7 -Adatom-Struktur völlig verschwunden, die Cu-Atome befinden sich oberhalb des Si-Grundgitters. Aufgrund des kleineren Durchmessers der Cu-Atome bleibt die Rauigkeit der (111)-Fläche zum Teil erhalten, so daß eine maximale Packungsdichte möglicherweise nicht erreicht wird. Eine Spitzenartefakt als Grund der Messung in Abb. 6.13 ist unwahrscheinlich, da ähnliche Korruptionen von Demuth et al. [113] gefunden wurden.

Zusammenfassend sei gesagt, daß die mit dem STM beobachtete nicht-periodische Oberflächenstruktur und die nicht auflösbaren Cu-Atome die Ent-

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

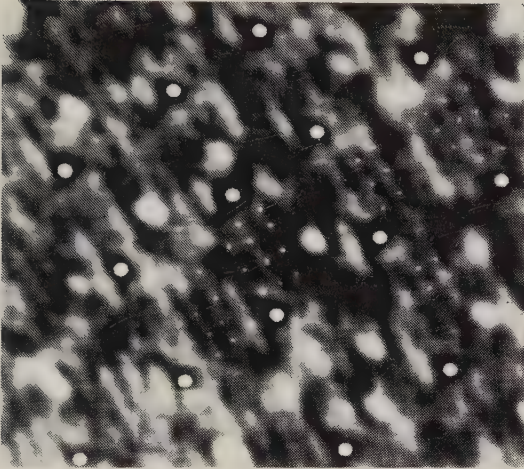


Abb. 6.13 CCT der "5x5" für $\Theta = 1$ ML, $U = 2$ V, $I = 2$ nA. Die sichtbare Korrugation des Si-Gitters wird durch kleine ausgefüllte Kreise verdeutlicht.

wicklung eines exakten Strukturmodells erschweren bzw. verhindern. Mit den Ergebnissen aus den spektroskopischen Daten erhält man aber Aussagen über einzelne Strukturbausteine (Löcher, Erhöhungen, Schichtung) und kann somit Rückschlüsse auf die atomare Struktur des Cu-Silizids ziehen.

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

Dieser Ag-Rekonstruktion fällt seit geraumer Zeit [114,115] ein großes Interesse der Oberflächenphysiker zu. Resultierend daraus existieren vielfältige Messungen mit nahezu allen verfügbaren Oberflächenmeßmethoden, ohne daß bisher ein allgemein akzeptiertes Modell der geordneten $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Phase (kurz: $\sqrt{3}$) entwickelt werden konnte. Wie eigenartig diese Rekonstruktion ist, zeigt alleine schon die Kontroverse über die Sättigungsbedeckung Θ_{Sat} (z.B. [116]). So gehen einige Autoren von $2/3$ ML aus [117-122], andere erhalten 1 ML [96,123-125]. Diese Abweichung ist entweder eine Frage der Meßgenauigkeit oder es existieren möglicherweise zwei unterschiedliche Ag- $\sqrt{3}$ -Phasen [126]. Ein Hinweis könnte der temperaturabhängige Knickpunkt des Ag M_4 VV-Signals in

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

AES-Spektren sein [127]. Weitere $\sqrt{3}$ -Strukturen (siehe oben) treten bei vielen Metall-Halbleitersystemen auf, weshalb ein lebhaftes Interesse an der Lösung dieses Problems besteht. Ein umfassendes Verständnis der Geometrie der Ag-Rekonstruktion könnte auch zur Strukturbestimmung anderer Systeme beitragen [128]. Nicht beobachtet wurde hier die bei bestimmten Heizverfahren auftretende Si(111)3x1-Ag-Rekonstruktion [112,129].

Zur Analyse dieser Struktur wurde die mit $0.1 \text{ ML} < \Theta < 1.0 \text{ ML}$ Ag bedeckte Si(111)7x7 auf Temperaturen $450^\circ < T < 550^\circ\text{C}$ geheizt. Abhängig von Θ sind folgende Ergebnisse aus den LEED-Bildern und den CCTs der STM-Daten entnommen:

$\Theta < 1/3 \text{ ML}$ Ausschließlich Beobachtung der 7x7-Rekonstruktion.

$1/3 < \Theta < 2/3 \text{ ML}$ Koexistenz von 7x7- und $\sqrt{3}$ -Struktur. Beide Rekonstruktionen können in Teilbereichen der Probe nachgewiesen werden (Abb. 6.14 zeigt entsprechende LEED-Daten).

$\Theta = 2/3 \text{ ML}$ 7x7-Reflexe in LEED nicht mehr erkennbar, die gesamte Probe sollte mit der $\sqrt{3}$ -Struktur überzogen sein.

$\Theta > 2/3 \text{ ML}$ Inselbildung auf der $\sqrt{3}$ -Zwischenschicht (wird in 6.4.2 ausführlich beschrieben, weil kein direkter Einfluß auf die Rekonstruktion besteht).



Abb. 6.14

LEED-Aufnahme von Ag/Si(111)7x7 für $1/2 \text{ ML}$ Ag-Bedeckung bei 50 eV Elektronenenergie. 7x7 und $\sqrt{3}$ -Überstrukturereflexe sind simultan sichtbar.

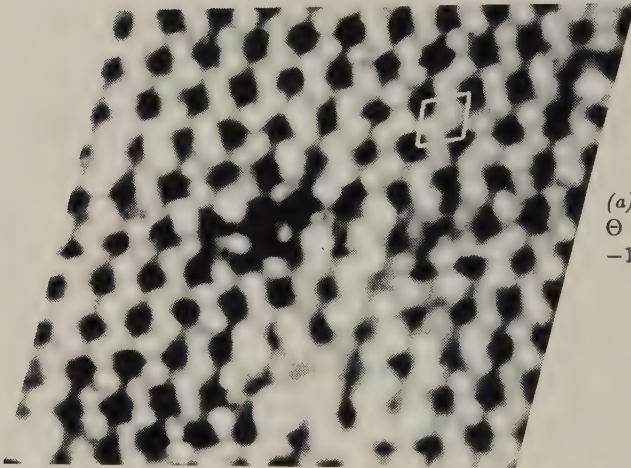
Im ersten Fall wäre die Entstehung der sog. α -7x7 denkbar, wobei die Ag-

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

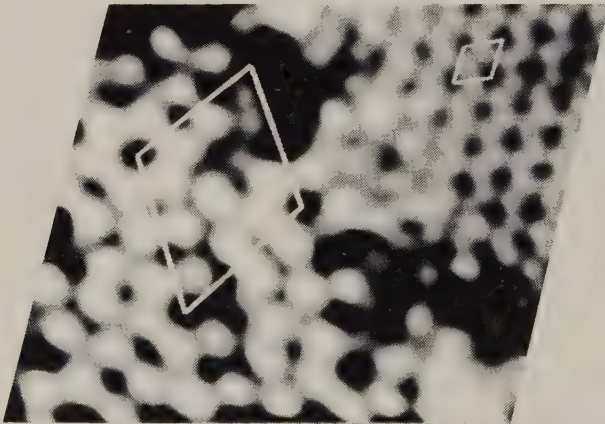
Atome möglicherweise in das Substrat diffundieren und Gitterverzerrungen hervorrufen. Entsprechende Ergebnisse erhält man auch aus den STM-Daten, die die Adatome in einer ca. 1 Å verschobenen Positionen zeigen. Da für diesen Fall aber Spitzenartefakte nicht völlig ausgeschlossen werden können, beschränkt sich dieser Abschnitt auf die $\sqrt{3}$ -rekonstruierte Phase. Nach der Darstellung der Meßergebnisse werden diese mit den aus der Literatur bekannten Modellen verglichen; eine umfassende Charakterisierung und Einordnung der Ergebnisse erfolgt erst in Kap. 7.

Es zeigte sich, daß stabile Verhältnisse für das Tunneln von der Spitze in die Probe (unbesetzte Zustände) für die Ag-Rekonstruktion schwer zu erreichen sind und nur in wenigen Fällen zu hochaufgelösten CCTs führten. I. a. sind Instabilitäten die Folge (für $0\text{ V} < U < 2\text{ V}$ oder $I > 2\text{ nA}$) in Übereinstimmung auch mit anderen STM-Messungen [130,131]. Dagegen ist das Tunneln von den besetzten Probenzuständen nur mit den üblichen Schwierigkeiten der Formierung einer einatomaren bzw. scharfen Tunnelspitze verknüpft. Als Abbildungsspannungen wurde $U = -2\text{ V}$ bzw. -1.5 V und $+2\text{ V}$ gewählt. Zwar erhält man z.B. für $U = -1\text{ V}$ größere Korrugationen über der Ag-Rekonstruktion (bis zu 2 Å zwischen höchstem und tiefstem Punkt [131]), aber bei einigen Messungen sollten simultan $I(U)$ -Kennlinien im Bereich $\pm 2\text{ V}$ aufgenommen werden. In der CCT beträgt der Abstand zwischen höchstem und tiefstem Punkt (die Korrugation der Erhöhungen wie in Abb. 6.15b) der $\sqrt{3}$ -Elementarzelle 0.7 Å (0.3 Å) für $U = -1.5\text{ V}$ und 0.5 Å (0.15 Å) für $U = +2.0\text{ V}$. Für $U = -2\text{ V}$ konnten die beiden Erhöhungen in einer $\sqrt{3}$ -Zelle nicht mehr einzeln aufgelöst werden, die Gesamtkorrugation verringerte sich auf 0.3 Å.

Bei einer Bedeckung der Probe mit $\Theta = 2/3\text{ ML Ag}$ und Heizen auf 460°C zeigt die gesamte Probenoberfläche (sofern andere Adsorbate oder eine unzureichende Spitze dies nicht verhindern) die in Abb. 6.15a beispielhaft dargestellte CCT für die unbesetzten Zustände. Die Ag-Rekonstruktion ist durch eine Raute gekennzeichnet. Beide primitiven Gittervektoren haben die $\sqrt{3}$ -fache Länge des Si(111)-Gitterparameters der nicht-rekonstruierten Fläche.



(a)
 $\Theta = 2/3$ ML, $U = -1.5$ V, $I = 2$ nA.



(b)
 Grenze zur 7x7-Re-
 konstruktion $\Theta = 1/2$ ML, $U = 2$ V,
 $I = 2$ nA.

Abb. 6.15 CCT-Messungen der Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ R30°-Ag

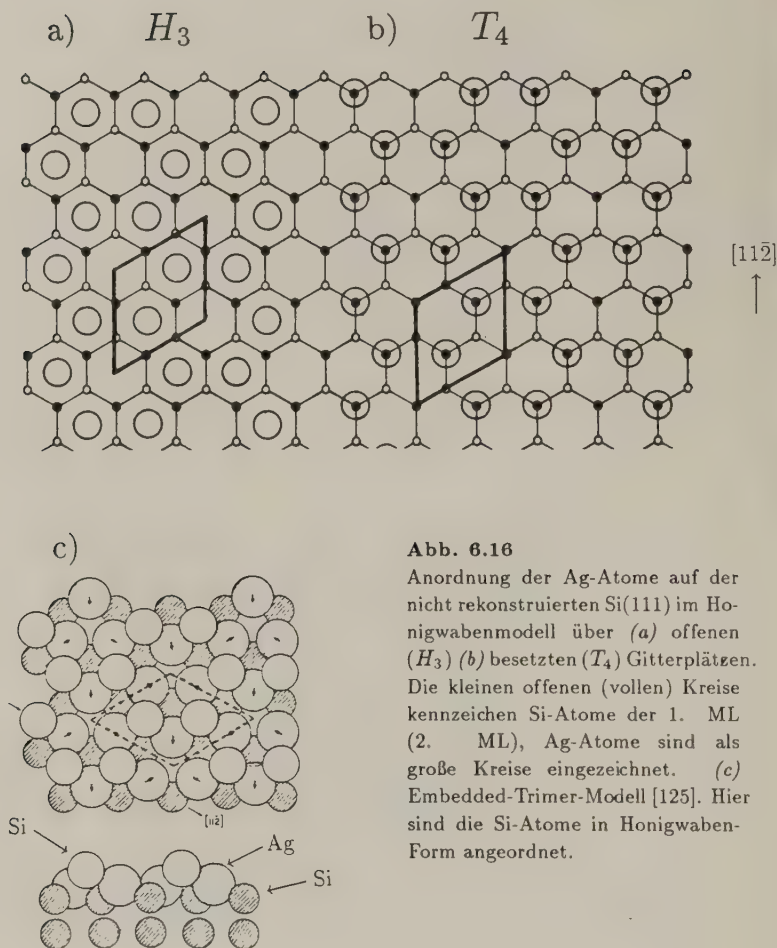
Um die Lage der Ag-Rekonstruktion auf dem Si-Grundgitter zu bestimmen, wurden Messungen für $\Theta = 0.5$ ML durchgeführt, die benachbarte $\sqrt{3}$ - und 7x7-Bereiche zeigen (Abb. 6.15b). Deutlich ist auch die 30°-Rotation der Ag-Elementarzelle (kleine Raute) gegenüber der 7x7 (große Raute). Für beide Spannungen lassen sich innerhalb jeder $\sqrt{3}$ -Elementarzelle zwei Erhöhungen feststellen. Nach der gemessenen Sättigungsbedeckung von $2/3$ ML würde

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

jede $\sqrt{3}$ -Zelle im Mittel 2 Ag-Atome enthalten. Naheliegender wäre es, diese Erhöhungen mit auf dem Si-Grundgitter gebundenen Ag-Atomen gleichzusetzen. Für diesen Fall sind zwei unterschiedliche Bindungsplätze denkbar. Die Ag-Atome können sich über den offenen Gitterpositionen zwischen 3 Si-Atomen der 1. ML mit jeweils einem Orbital in [111]-Richtung (Abb. 6.16a, H_3 -Anordnung, $H \equiv$ hollow) oder unmittelbar über den Si-Atomen der 2. ML mit der gleichen Bindung zur 1. ML (Abb. 6.16b, T_4 -Anordnung) befinden. Die Anordnung erfolgt in der Form von Honigwaben (engl. honeycomb), um $2/3$ ML Bedeckung korrespondierend zu den CCTs zu realisieren.

Vom Aufbau ähnlich, aber in der Elektronenverteilung völlig verschieden, ist das Missing-Toplayer-Modell [132]. Hier fehlt die 1. ML völlig und wird zu $2/3$ von den Ag-Atomen in Honigwaben-Form ersetzt. Die Bindung der Ag-Atome erfolgt zu den Si-Atomen der 2. ML, die jeweils 3 Oberflächenorbitale zur Bindung untereinander und von Ag aufweisen. Der zentrale Unterschied ist nicht nur die fehlende 1. ML sondern auch die Einlagerung der Ag-Atome in die Oberfläche, so daß sie eine geometrisch tiefere Position als die Si-Atome der 2. ML einnehmen können. Die Sättigungsbedeckung aller genannten Modelle beträgt $2/3$ ML, jedoch ist beim Missing-Toplayer-Modell auch ein Ag-Trimer pro $\sqrt{3}$ -Zelle denkbar, kann jedoch leicht aufgrund der CCTs, die eine Honigwaben-Anordnung zeigen, ausgeschlossen werden.

Im Embedded-Trimer-Modell (Abb. 6.16c) sind Si- und Ag-Atome verglichen mit dem Missing-Toplayer-Modell vertauscht, d. h. eine Elementarzelle enthält 3 Ag- und 2 Si-Atome. Entsprechend wird eine Bedeckung von 1 ML und eine Anordnung der Oberflächen-Si-Atome in Honigwaben-Form vorausgesetzt (Abb. 6.16c). Im Gegensatz zu den anderen Modellen befinden sich die Oberflächen-Si-Atome in Bindungen unterschiedlicher Symmetrie. Tatsächlich lassen sich in STM-Messungen keine solche Abweichungen feststellen; die CCTs zeigen eine hochsymmetrische Anordnung. Trotzdem ist eine solche Anordnung möglich, da die asymmetrischen Positionen bei geeigneter Ladungsverteilung



nicht in der CCT erkennbar sein können.

Zur Festlegung der Gitterposition der $\sqrt{3}$ -Zelle auf dem Si-Grundgitter wurden rechnerisch einer CCT benachbarter 7×7 - und $\sqrt{3}$ -Strukturen eine Doppellage des Si(111)-Grundgitters überlagert (Abb. 6.17). Die Anpassung erfolgt in der Weise, daß sich über den Adatomen und im Zentrum der 7×7 -CHs jeweils ein

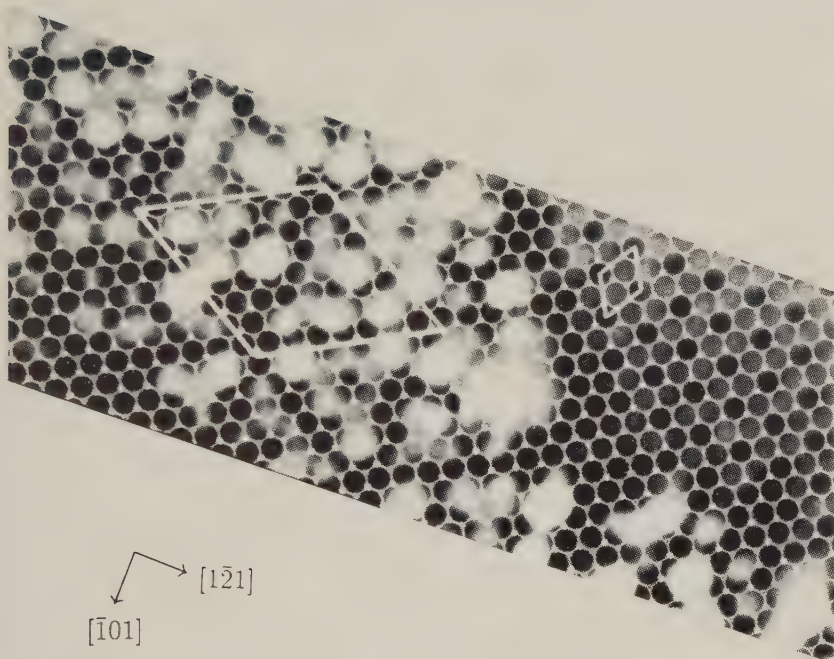


Abb.6.17 Übergang der 7×7 zur $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion überlagert mit 2 ML des Si-Grundgitters und deren Bindungen untereinander (Elementarzellen sind zur besseren Übersicht geringfügig größer eingezeichnet). Die vollen (offenen) Kreise sind Si-Atome mit DBs in $[111]$ -Richtung (zum Volumen gerichtete Bindungen). $\Theta = 1/2$ ML, $U = -2$ V, $I = 2$ nA.

DB in $[111]$ -Richtung befindet. Das Gitter paßt auch in überzeugender Weise auf die regelmäßige $\sqrt{3}$ -Struktur. Die Vertiefungen befinden sich immer im Zentrum zwischen den 6 Atomen der 1. und 2. ML. Um die Position der $\sqrt{3}$ -Struktur auf dem Si-Gitter festzulegen, muß neben dem Höhenunterschied bei der Rekonstruktionen auch eine mögliche Versetzung im Grenzgebiet beachtet werden. Der letzte Punkt kann nur durch wiederholtes Analysieren von Grenzgebieten ausgeschlossen werden, so liefert z.B. eine Gitteranpassung für die Daten von Abb. 6.15b ebenfalls ein übereinstimmendes Ergebnis. Die Höhenunterschiede zwischen den höchsten Punkten beider Rekonstruktionen wurden

6.3.2 Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ - R30° - Ag

zu 1.5 Å für $U = -2$ V und 0.5 Å für $U = +2$ V bestimmt. In einem Schnitt der CCTs sind die CHs trotz teilweiser kleiner Gesamtkorrigation der 7×7 -Rekonstruktion (1.5-2.0 Å) unterhalb der $\sqrt{3}$ -Vertiefungen sichtbar. Man kann davon ausgehen, daß sich die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion in der gleichen Ebene wie die 2. oder 3. ML der 7×7 (unmittelbar unterhalb der Adatome) befindet.

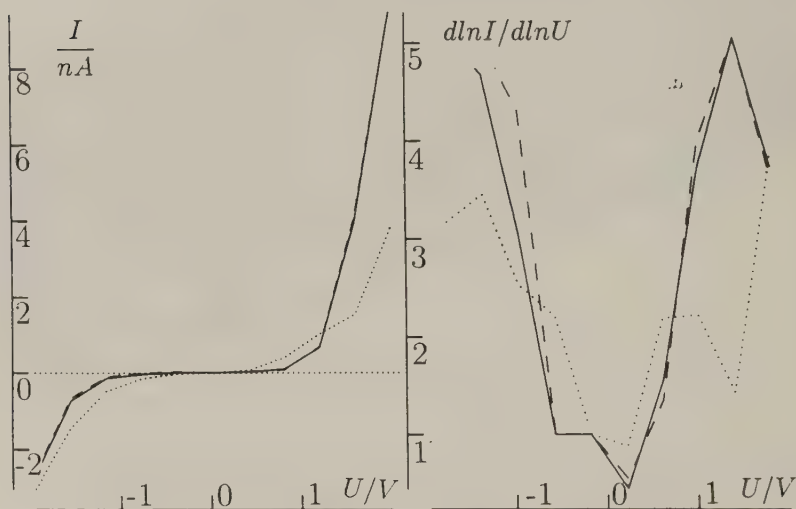


Abb.6.18 $I(U)$ - und $d\ln I/d\ln U$ -Kurven der $\sqrt{3}$ für $U_0 = -2$ V. Durchgezogene und gestrichelte Kurven zeigen die Positionen der Erhöhungen und Vertiefungen der $\sqrt{3}$ -Zelle, im Vergleich dazu eine Si(111) 7×7 -Adatomposition (gepunktete Linie).

Wie beschrieben, sind die einzelnen $\sqrt{3}$ -Modelle in ihrer elektronischen Struktur sehr verschieden. Aus diesem Grunde sind auch hier $I(U)$ -Kennlinien gemessen worden, die zur Lösung des Problems beitragen sollten. Eine direkte Interpretation dieser Kurven und insbesondere der CIs (Strombilder, siehe oben) ist, wie erwähnt, durch die zusätzliche Beeinflussung durch Abstands- und Transmissionseffekte erschwert. Deshalb müssen die Resultate mit einer gewissen Vorsicht gedeutet werden, zumal hier nur mit geringer Auflösung (Punktabstand $dU = 0.4$ V) gemessen wurde. Ein direkter Vergleich mit den Modellen

erfolgt erst in der Diskussion. Zur Darstellung in Abb. 6.18 wurde neben der $I(U)$ - die $d\ln I/d\ln U$ -Kurve gewählt, da hier Stromänderungen deutlicher hervortreten. Es werden auch nur die Ergebnisse erörtert, die für Regelspannungen beider Polaritäten konsistent sind.

Für besetzte Zustände zeigt die 7×7 -Adatomposition die schon genannten Maxima aufgrund der Adatomzustände und denen der DB der 2. ML. Die beiden Erhöhungen in jeder Elementarzelle, die im Rahmen der genannten Modelle entweder durch Si- oder Ag-Atome hervorgerufen werden, zeigen untereinander keinen Unterschied in den $I(U)$ -Kurven (deshalb ist nur eine Kurve abgebildet), so daß identische Bindungsverhältnisse sehr wahrscheinlich sind. Beim Embedded-Trimer-Modell z.B. wird eine Asymmetrie ja auch in der 2. ML vermutet, ohne daß sich die Oberflächenatome elektronisch unterschiedlich verhalten. Für die $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion ist nur ein Maximum bei den unbesetzten Zuständen ($U = 1.3\text{ V}$) in der $d\ln I/d\ln U$ -Kurve erkennbar. Weiterhin auffallend ist der kleine bzw. nicht vorhandene Strom im Bereich von E_F , der durch eine Energielücke oder zumindest eine Zustandsdichtereduzierung entsteht. Ein Abstandsartefakt scheidet aus, da $I(U)$ nahe E_F für die erhöhten und die Lochpositionen identisch ist. Tatsächlich ist aus ARUPS- und IPS-Messungen [109,133] ein solche Energielücke bekannt, womit die $\sqrt{3}$ -Struktur einen halbleitenden Charakter hat. Dieses kann unter der Annahme verstanden werden, daß die Ag-Atome als Donator Ladung zu den DB s der Si-Atome transferieren, so daß deren metallische Oberflächenzustände reduziert werden bzw. verschwinden, analog zum Verhalten der Submonolagenschichten bei Raumtemperatur.

Aufgrund der STM-Messungen sind eine ganze Reihe von Informationen zur Struktur und den elektronischen Eigenschaften der $\sqrt{3}$ -Oberfläche zusammengetragen worden, die Vergleiche mit bisher bekannten Daten, insbesondere denen unterschiedlicher Meßmethoden, zulassen. Der Auswirkungen auf die Auswahl eines Strukturmodells werden in Kap. 7 diskutiert.

6.4 Wachstum bei höheren Bedeckungen

Nachdem festgestellt wurde, daß sich Ag und Cu auf der Si(111)-Fläche im Submonolagenbereich bei Raumtemperatur sehr ähnlich verhalten, aber nach Heizen unterschiedliche Rekonstruktionen bilden, sollen als Abschluß Bedeckungen von 3 ML bei Raumtemperatur und ca. 500°C untersucht werden. Dabei lassen sich auch hier deutliche Unterschiede im Wachstumsverhalten feststellen. Mit diesen Messungen vervollständigt sich dann das Bild der beiden Metallkondensate auf der Si(111)-Fläche und bildet eine weitere Grundlage einer anschließenden Diskussion des Wachstums.

6.4.1 3 ML Cu bei RT und 560°C

Zuerst soll eine 3 ML-Schicht betrachtet werden, die bei Raumtemperatur auf die Si(111)7x7 aufgedampft wurde [134]. Im Submonolagenbereich zeigte sich eine anfängliche Adsorption auf den 7x7-DBs der 1. und 2. ML. Die 3 ML-Schicht zeigt dagegen (Abb. 6.19) eine Bedeckung der Oberfläche mit sehr unregelmäßig geformten, dreidimensionalen Inseln, deren typischer lateraler Abstand 100 Å beträgt. Die Gesamtkorrugation der Strukturen beträgt 15 Å und überschreitet damit die mittlere Filmdicke einer massiven 3 ML-Cu-Schicht von ca. 4 Å wesentlich (Abb. 6.20b). Ebenso deutlich ist die große Abweichung vom zweidimensionalen Schichtwachstum, die aus AES-Analysen [92] nicht derart deutlich zu erwarten war. Letztere zeigen schon bei geringfügig höheren Temperaturen eine große Abweichung vom exponentiellen Verhalten, während bei RT Inselbildung nur im beschränkten Maße vorausgesagt wird. Beispielsweise zeigen AES-Spektren schon bei 130°C einen deutlichen Knickpunkt im Cu $M_{2,3}$ VV-Signal bei einer Bedeckung von 1.25 ML, was Inselwachstum bei höheren Bedeckungen aufzeigt. Eine Analyse des Präparationsablaufes vor dem STM-Experiment zeigt, daß die Probe während der Cu-Kondensation eine Temperatur zwar oberhalb RT, aber unterhalb 50°C besaß, so daß darin wahrscheinlich nicht der einzige Grund für die Abweichung liegt. Leider sind AES-Experimente in diesem Temperaturbereich bisher unbekannt.

6.4.1 3 ML Cu bei RT und 560°C

Die grobe Orientierung erfolgt in [110]-artigen Richtungen. Daher spiegelt die Cu-Schicht die Orientierung der Unterlage wieder. Bei den feineren Strukturen, die in Abständen von ca. 10 Å sichtbar sind, könnte es sich um eine 3D-Elementarzelle von Cu-Siliziden handeln, was aber aufgrund dieser Messungen nicht entscheidbar ist. Ebenso ist unklar, inwiefern die Bindungen der 7x7-Struktur dehybridisiert werden und eine Si-Diffusion stattfindet, was für ein Cu-Silizid an der Oberfläche zwangsläufig der Fall sein muß. Leider enthalten die gemessenen $I(U)$ -Kurven aufgrund der großen Rauigkeit der Oberfläche einen hohen Untergrund, so daß nur grundsätzliche elektronische Eigenschaften erkannt werden können.

In Abb. 6.19 sind auch typische $I(U)$ -Messungen und die differenzierte Kurve für die 3D-Inseln und die Zwischenbereiche dargestellt. Ein eindeutiges Ergebnis ist das Fehlen einer Energielücke in der Zustandsdichte um E_F . Folglich verhält sich die Oberfläche metallisch. Bei den besetzten Zuständen sind ein Maxima und eine Schulter in der differenzierten Kurve für die tieferen Positionen auffällig. Bei der Schulter ($U = -0.4$ V) könnte es sich um einen Cu-Oberflächenzustand handeln, weil ARUPS-Messungen (z.B. von Cu(111) bzw. Cu(110) [135,136]) besetzte Oberflächenzustände unterhalb von 0.5 eV zeigen, die zu den unbesetzten Zuständen hin dispergieren. Da das Maximum aber nur für tiefere Positionen auf der Probe erkennbar ist, wo man eher die Bildung eines Cu-Silizids erwarten würde, scheint diese Interpretation fraglich. Außerdem kann das zweite Maximum nicht als Cu-Übergang verstanden werden, weil die Zustandsdichte der s-Elektronen, die überwiegend zum Strom beitragen, nahezu konstant ist. Darüber hinaus sind Oberflächenzustände in diesem Bereich unbekannt, so daß eine derart ausgeprägte Struktur so nicht erklärbar wäre. Wenn kein Spitzenartefakt vorliegt, muß es sich um Zustände von Cu-Siliziden handeln. Bei den unbesetzten Zuständen ist eine Einschätzung ebenso schwierig, da keine IPS-Literatur zu RT-kondensierten Schichten bekannt ist. Jedoch könnte es sich nur bei den Maxima nahe E_F um einen reinen Cu-Zustände handeln [133,137]. Auch der asymmetrische $I(U)$ -Verlauf um E_F legt die Schluß einer Cu-Silizidbildung nahe. Die erhöhten Positionen in der differenzierten Kurve

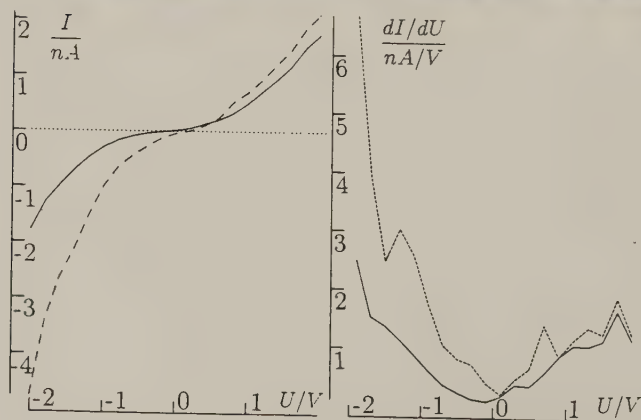
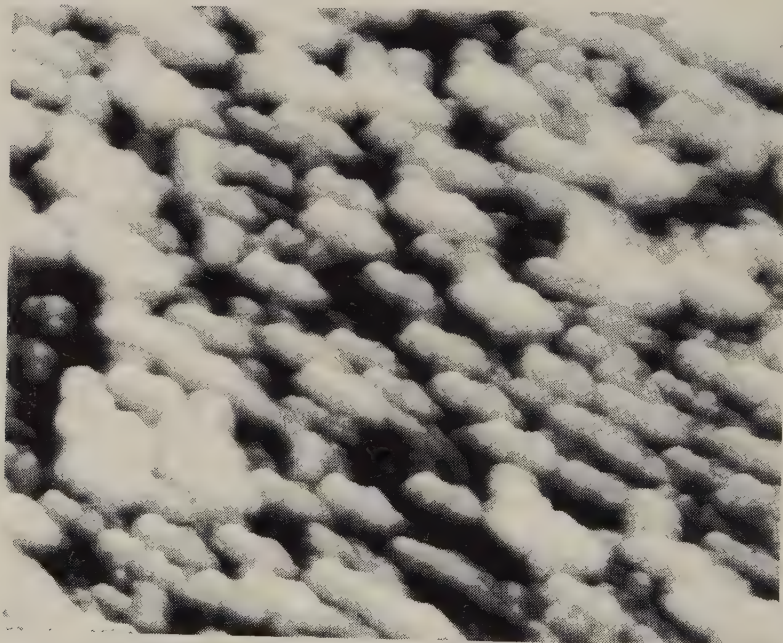


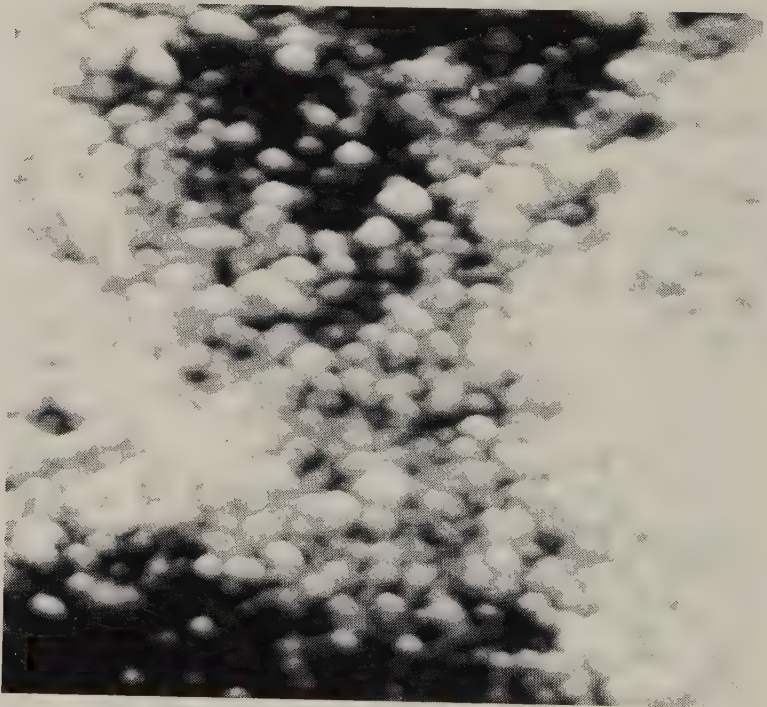
Abb. 6.19 Oben: CCT von 3 ML Cu auf Si(111)7x7 bei RT. $U = 0.4$ V, $I = 1$ nA. Die Fläche beträgt ca. 70×100 nm². Unten: $I(U)$ - und dI/dU -Kennlinien exponierter Positionen: Vertiefungen (gestrichelte Linie) und Oberfläche der 3D-Inseln (durchgezogene Linie); $U = 2.0$ V, $I = 2$ nA.

zeigen dagegen wenig Struktur, was eine metallische Oberfläche wahrscheinlich macht.

Eine Einschränkung solcher Messungen ist, daß die sehr interessanten d-Zustände, deren energetische Lage zwischen 2.5 eV und 6 eV angesiedelt ist, mit dieser Methode kaum erfassbar sind. Einerseits sind dazu höhere Regelspannungen notwendig, die einen größeren Abstand zwischen Spitze und Probe bedingen und die lokale Auflösung verhindern, andererseits ändert sich die Form der Potentialbarriere maßgeblich (Übergang in den Feldemissionsmodus), so daß Höhen- und Transmissionseinflüsse nicht brauchbar berücksichtigt werden können (siehe Kap. 2.1.4 und [78]).

Während die mit 3 ML Cu-bedeckte Probe bei RT in LEED nur noch die Si(111)-Grundreflexe zeigt, weist die geheizte Probe die bekannten "5x5"-Überstrukturreflexe auf. Die Präparation erfolgt durch Aufdampfen von 3 ML Cu auf die 480°C warme Probe und Nachheizen auf 560°C für 30 s. Abb. 6.20a zeigt ein 75x75 nm² großes Gebiet, bei dem deutlich die Bildung rundlicher dreidimensionaler Cluster zu beobachten ist. Der mittlere Durchmesser beträgt ca. 30 Å, die Gesamtkorrugation nur 8 Å (Abb. 6.20b). Die Oberfläche verhält sich vermutlich metallisch, da problemlos Regelspannungen nahe E_F (± 0.2 V) gewählt werden konnten. $I(U)$ -Kennlinien liegen für diese Probe nicht vor. Die kleine Korrugation läßt auf eine Schicht aus kompakten Cu- (oder Cu-Silizid-) Clustern schließen, die auf der "5x5"-Struktur aufwachsen. AES-Spektren [98] zeigen durch die konstante Abnahme des Cu $M_{2,3}$ VV-Übergangs mit wachsender Bedeckung, daß ein reines Stranski-Krastanov-Wachstum, d.h. ein Inselwachstum von Cu-Inseln auf der "5x5"-Zwischenschicht vorliegt. Ebenfalls erkennt man ein von der RT-Messung abweichendes Clustern der Cu-Atome, woran auch die veränderte Unterlage beteiligt ist. Ob beim Clustern Interdiffusionsprozesse stattfinden, kann den durchgeführten STM-Messungen nicht eindeutig entnommen werden. Die "5x5"-Rekonstruktion wurde in den CCTs nicht gefunden, ist aber höchstwahrscheinlich in einigen tieferen und ebenen

a)



b)

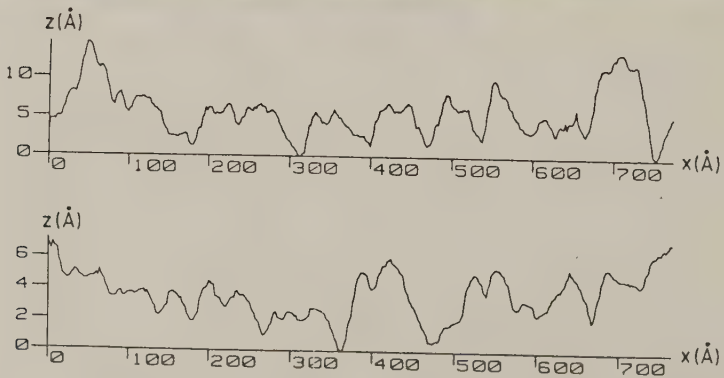


Abb. 6.20 (a) CCT von 3 ML Cu auf Si(111)7x7 bei 560°C. $U = 0.2 \text{ V}$, $I = 1 \text{ nA}$. Die Fläche beträgt ca. $75 \times 75 \text{ nm}^2$. (b) Vergleich der Korrugationen der 3 ML Cu-Schicht bei RT (oben) und 560°C (unten).

6.4.2 3 ML Ag bei RT und 500°C

Gebieten existent und nachweisbar.

6.4.2 3 ML Ag bei RT und 500°C

Die Aufnahmen von 3 ML Ag auf Si(111)7x7, demonstrieren das Wachstum einer geordneten Oberflächenstruktur (Abb. 6.21). In LEED zeigen sich bei dieser Bedeckung noch sehr schwach die 7x7-Überstrukturereflexe, d. h. die 7x7-Struktur bleibt unter der Ag-Schicht erhalten, während diese bei Cu durch eine unregelmäßig aufwachsende Schicht und dem Aufbrechen von Si-Bindungen verschwindet. Abb. 6.21 verdeutlicht, daß die Ag-Atome ebenfalls nicht Lage für Lage aufwachsen, aber es findet ein geordnetes Wachstum in Gebieten von ca. $20 \times 20 \text{ nm}^2$ statt.

Man beobachtet ebene Inseln mit unterschiedlichen Höhen, die über ein- oder mehratomige Stufen verbunden sind. Die Inselhöhen sind ganzzahlige Vielfache der Abstände der Ag(111)-Netzebenen ($2.3 \text{ \AA}$) und zwischen 2 und 7 ML hoch. Die Kanten der Ag-Inseln sind gerade und schließen meist Winkel ein (60° , 120°), die man vom Wachstum einer dichtgepackten Struktur von Metallatomen mit einer [111]-Orientierung erwarten sollte. Ebenso ist die Orientierung (z.B. [110]-artige Richtungen) der Kanten übereinstimmend mit denen, die durch die anfängliche Kondensation im Submonolagenbereich auftreten. Es wurde dort festgestellt, daß keine Adsorption auf den abgesättigten Kanten der Elementarzellen auftritt. Deshalb entsprechen die Kanten möglicherweise denen der 7x7-Elementarzellenhälften. Weiterhin folgt aus den Daten der anfänglichen Kondensation, daß die benachbarten Dreiecke aus dichtgepackten Ag-Atomen (Abb. 6.5) nicht die ganze Oberfläche bedecken können ohne zu Fehlanpassungen an der Grenzschicht zu führen. Dieses Ergebnis unterstützen auch die Gitterkonstanten für Si (fcc) $5.43 \text{ \AA}$ und Ag (fcc) $4.09 \text{ \AA}$, die zeigen, daß durch die Ag-Kondensation eine große Spannung in der Grenzschicht entstehen muß und die Si-Ag-Zwischenschicht keine Basis für ein schichtweises Wachstum des Metallfilms darstellt. Hochaufgelöste Messungen der Inseloberflächen zeigen teilweise Korrugationen von $0.05\text{-}0.1 \text{ \AA}$ in Abständen von ca. $3.0 \text{ \AA}$ (nicht ab-

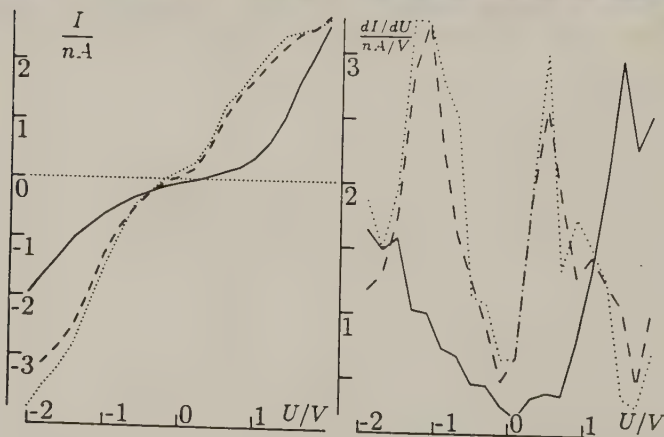
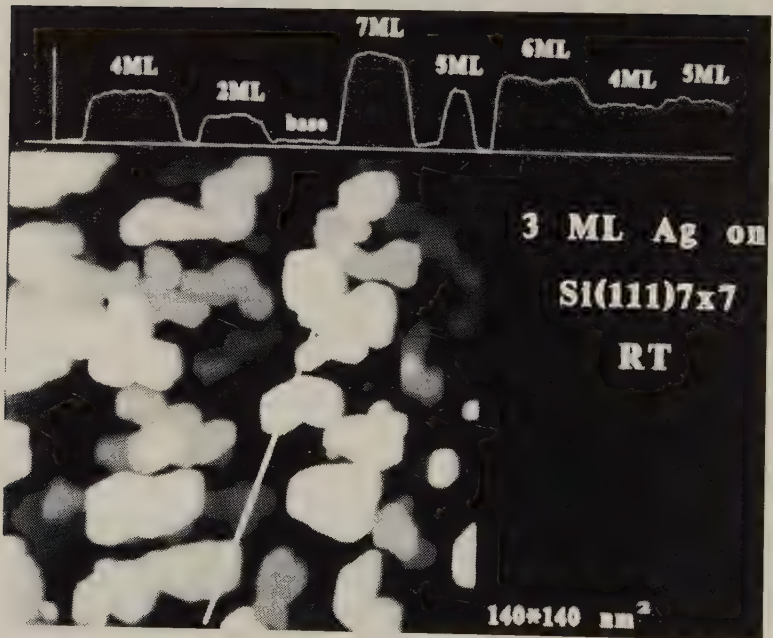


Abb. 8.21 Oben: CCT und Schnittdarstellung von 3 ML Ag auf Si(111)7x7 $U = 2$ V, $I = 2$ nA. Die Fläche beträgt ca. 140×140 nm². Unten: $I(U)$ - und dI/dU -Kennlinien für die tiefste Position (kontinuierliche Linie), Inseln aus 4 ML Ag (gestrichelte Linie) und 7 ML Ag (gepunktete Linie).

gebildet). Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Ag-Gitterparameter bzw. Nächsten-Nachbar-Abstand.

Die Beobachtungen stimmen mit der Vorhersage eines Stranski-Krastanov-Wachstums aus früheren ISS-Daten überein [119,138]. Wichtig ist die Feststellung, daß hier die Inseln geordnet aufwachsen. Nahezu identische Inseln sind mit dem STM beobachtet worden bei der RT-Kondensation von 5.8 ML Ag auf Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag [131]. Der lohnenswerte Vergleich der Inselorientierung (die $\sqrt{3}$ - ist gegenüber der 7x7-Struktur um 30° gedreht) kann wegen fehlender Angaben in [131] nicht ausgeführt werden, jedoch müssen auch hier die Inseln sich am Substrat bzw. der $\sqrt{3}$ -Zwischenschicht orientieren.

Weitere Aspekte liefern die $I(U)$ -Kennlinien (Abb. 6.21 unten), die für den tiefsten Punkt (base) und zwei verschieden hohe Ag-Inseln dargestellt sind. Für den tiefsten Punkt zeigt sich wenig Struktur und auch die Zustandsdichtereduzierung, die für die anfängliche Kondensation nachgewiesen wurde, ist nicht sichtbar. Dennoch kann nicht direkt geschlossen werden, daß die Basis aus der sauberen 7x7-Fläche und nicht aus einer verspannten Ag-Schicht besteht. Führt die Spitze zwischen hohe Ag-Inseln, können seitliche Teile der Spitze zum Strom beitragen, indem sie den Inseln nahekomen und so CCTs und $I(U)$ -Messungen verzerren. Weiterhin ist ein zusätzlicher Ladungstransfer von den angrenzenden Inseln denkbar, so daß die halbleitenden Eigenschaften der Ag-Schicht verschwinden. Die Nähe zu den Inseln ergab auch Stabilitätsprobleme, so daß der Zwischenbereich nicht atomar aufgelöst werden konnte. Deutlich ist jedoch, daß bei positiver Regelspannung mit zunehmender Schichtdicke der Strom für die besetzten Zustände schneller ansteigt, was mit der Abnahme der Zustandsdichtereduzierung und der Zunahme der metallischen Eigenschaften mit der Ag-Bedeckung gleichzusetzen ist. Für die beiden dI/dU -Maxima bei den besetzten und unbesetzten Zuständen sind wahrscheinlich Stabilitätsprobleme bei der Messung der Kennlinie verantwortlich. Ein klarer Hinweis ist der nicht identische Nullpunkt für die 3 $I(U)$ -Kurven. Bemerkenswerterweise existiert zumindest für die unbesetzten Zustände ein Oberflächenzustand von

6.4.2 3 ML Ag bei RT und 500°C

Ag(111) bei $0.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ [137], der mit dem Maximum der Kennlinie für 7 ML korrelierbar ist; für die besetzten Zustände ist nichts derartiges bekannt.

Bei der geheizten mit 3 ML Ag Si(111) bedeckten Fläche bildet sich als Unterlage die schon behandelte $\sqrt{3}$ -Struktur, auf der sich z. T. große Ag-Inseln (bei großen Schichtdicken bis zu $1 \mu\text{m}^2$ Basisfläche) aufwachsen, die sich besser z.B. im REM oder TEM abbilden lassen [139]. Deshalb wurde in Abb. 6.22a ein Beispiel gewählt, das die $\sqrt{3}$ -Struktur und einige kleine Cluster zeigt. Um die doppelatomare Stufe deutlicher zu machen, wurde ein Rechenverfahren zur Kontrastverstärkung angewendet. Abb. 6.22b zeigt ein Gebiet bei dem es sich höchstwahrscheinlich um die auf der $\sqrt{3}$ wachsenden Ag-Cluster handelt, weil diese Strukturen auch zu $\sqrt{3}$ -Bezirken benachbart gefunden wurden. Man erkennt, daß die Ag-Inseln nicht wie bei RT schichtweise aufwachsen, sondern eine sehr ungeordnete und unregelmäßige Struktur besitzen. Trotzdem sind Ag-Inseln im Vergleich mit den Cu-Inseln wesentlich niedriger und ebener.

Zusammenfassend konnten aufgrund der CCTs und spektroskopischen Messungen viele interessante Eigenschaften der mehrlagigen Cu- und Ag-Schichten festgestellt werden, die z.T. mit keiner anderen Meßmethode zugänglich sind. Auf Schwierigkeiten stieß die Methode bei den großen Höhenunterschieden der Konturen, denen die Spitze nachfährt, da oft seitliche Teile der Spitze anderen Komplexen nahekommen und so zu unbrauchbaren Resultaten führen. Insofern kommt gerade hier der Präparation einer atomar scharf zulaufenden Spitze zentrale Bedeutung zu.

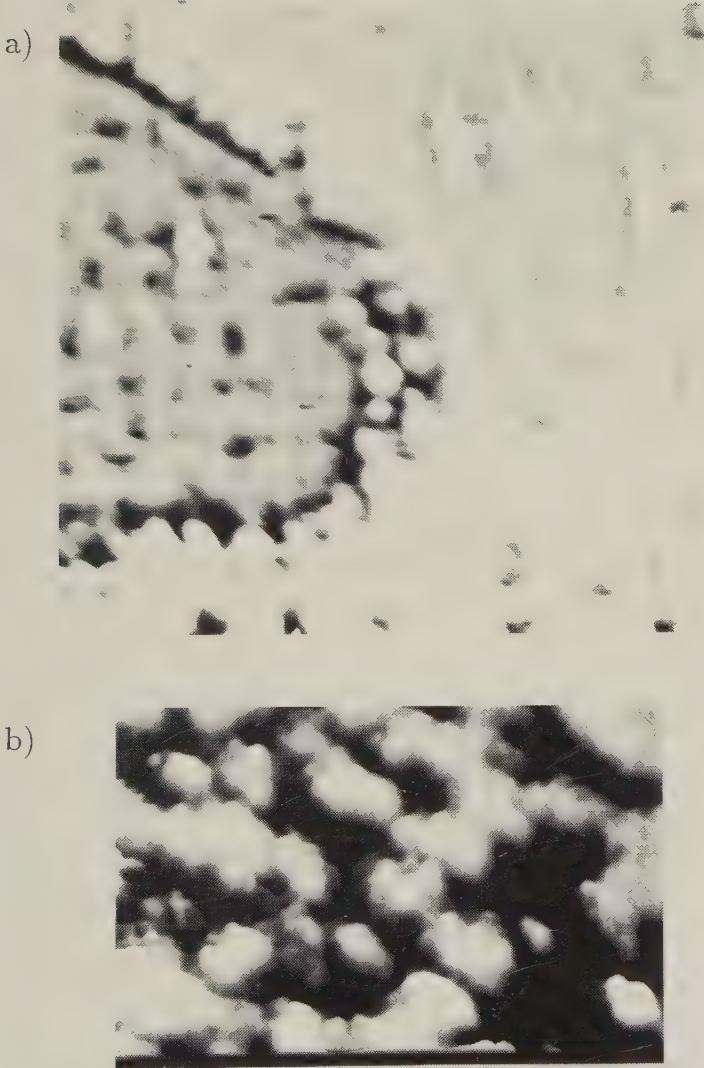


Abb. 6.22 CCT von 3 ML Ag auf Si(111)7x7 geheizt auf 450°C. (a) $\sqrt{3}$ -Gebiet, $U = 2$ V, $I = 2$ nA. Die Fläche beträgt ca. 20×20 nm². (b) Ag-Inseln $U = -1.7$ V, $I = 2$ nA. Die Fläche beträgt ca. 10×8 nm².

7. Diskussion

Im letzten Kapitel sind neben der Darstellung der Ergebnisse auch Strukturmodelle entwickelt bzw. beschrieben und einige Vergleiche mit Messungen anderer Autoren behandelt worden. In diesem Teil der Arbeit wird die Bedeutung der Ergebnisse diskutiert und mit weiterer Literatur verglichen. Sofern vorhanden, werden auch ähnliche STM-Experimente anderer Autoren berücksichtigt. Bei den Ag- und Cu-induzierten Rekonstruktionen werden bestehende Modelle kritisch beleuchtet und anhand der eigenen Messungen eingeordnet. Der Submonolagenbereich wird in den Abschnitt über das Wachstumsverhalten miteinbezogen.

7.1 Ag- und Cu-induzierte Rekonstruktionen

7.1.1 Si(111) "5x5" - Cu

Zu dieser Rekonstruktion existiert weit weniger Literatur als im Fall von Ag. Strukturuntersuchungen beschränken sich oft auf die Kombination von LEED- und AES-Messungen [93,140,141]; zur Untersuchung der elektronischen Zustände sind ARUPS- und IPS-Spektren [98,133,142,143] analysiert worden. Darüber hinaus sind Experimente zur Bestimmung der Desorptionsenergie [92] bekannt. Bisher sind parallel zu den eigenen Messungen zwei weitere STM-Experimente an diesem System durchgeführt worden.

Für die Interpretation der bisherigen AES-/LEED-Messungen sind im wesentlichen zwei Möglichkeiten gegeben [97]:

- Die Reflexe werden aus einer Überlagerung der Reflexe des Grundgitters und eines unabhängigen Übergitters erzeugt. Dazu werden bestimmt Beugungsreflexe als vom Übergitter erzeugt angenommen.
- An der Oberfläche bilden sich regelmäßige Gruppen von mehreren Adsor-

7.1.1 Si(111) "5x5" - Cu

batatomen. Der Abstand der Gruppen wird durch den Grundgittervektor festgelegt. Innerhalb der Gruppe kann eine unterschiedliche Periodizität vorliegen.

Der erste Fall ist nur möglich, wenn die Wechselwirkung zwischen Substrat und Cu-Atomen gering ist. Schon die Cu-Kondensation bei RT (Abb. 6.2) zeigt dagegen eine starke Bindung der Cu-Atome zu den Adatomorbitalen, die als Zustandsdichtereduzierung sichtbar war. Ebenso offenbarten die CCTs des geheizten Substrats (Abb. 6.12) eine sehr stark korrigierte Oberfläche mit charakteristischen Vertiefungen, die man von einem regelmäßigen Übergitter nicht erwarten würde.

Im zweiten Fall könnte man noch zusätzliche LEED-Reflexe aufgrund von Interferenzeffekten durch die beiden Periodizitäten erwarten, diese werden aber nicht beobachtet. Trotzdem erscheint diese Möglichkeit wahrscheinlich, einerseits sprechen die Intensitätsunterschiede der Satellitenreflexe für die Formation zweidimensionaler inselartiger Cu-Kristallite bzw. Cu-Silizide [92], andererseits weisen die gemessenen CCTs auf solche Strukturen hin. Demnach kann die Oberfläche mit einer zweidimensionalen Schicht überzogen sein, die fast regelmäßig durch die Ausbildung der in den CCTs sichtbaren Vertiefungen unterbrochen wird. Die Folge der starken Wechselwirkung zwischen Substrat und Cu-Atomen und deren sehr unterschiedlichen Gitterkonstanten sind Spannungen in der Oberfläche, die durch die Ausbildung von Löchern, ähnlich den CHs der 7x7, relaxiert werden. An den Orten dieser Vertiefungen ist die Cu-Schicht jeweils unterbrochen. In Kap. 6.3.1 wurde eine Korrelation zwischen den Positionen dieser Vertiefungen und dem Si-Grundgitter gefunden. Die Positionierung der entstehenden Relaxationlöcher orientieren sich am Grundgitter, das sich dann 1-2 ML tiefer als die Cu-Silizidschicht befinden sollte.

AES-Daten [92] zeigen für rekonstruierte Fläche und $\Theta < 1.5$ ML ein größeres $\text{Cu}(\text{M}_{2,3}\text{VV})$ -Signal als die gleiche Bedeckung bei RT. Während dort eine teilweise Diffusion in die offene Si(111)7x7-Fläche stattfindet, wie für $\Theta < 1/3$ ML

belegt werden konnte, müssen sich die Cu-Atome hier in einer höheren Lage als bei RT befinden. Weitere Indizien sind das in den $I(U)$ -Kurven gefundene symmetrische Verhalten für besetzte und unbesetzte Zustände, die an jedem Ort der 2D-Inseln eine metallische Oberflächenphase zeigen. Zur Sättigungsbedeckung wurden keine Messungen durchgeführt, aus dem Verhältnis der 7x7- und "5x5"-Gebiete bei Messungen mit $\Theta = 1.0$ ML ergibt sich jedoch eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert, der zwischen 1.0 ML ([92] gemessen bei 200°C) und 1.3 ML ([93] gemessen bei 300° und 600°C) beträgt. Lediglich eine geringfügige Abweichung nach unten muß in Betracht gezogen werden, sollte [92] den richtigen Wert angeben. Damit erscheint eine fast hexagonale Packungsdichte wahrscheinlich, da dann ca. 2/3 der Oberfläche mit einem 2D-Cu-Kristallit überzogen sind, entsprechend dem Anteil an ebenen Bezirken in den CCTs. Die Ebenheit ist durch die geringe Korrugation von dichtgepackten Metallflächen in CCTs verständlich, weil wie erwähnt, ein Nachweis einzelner Metallatome nur selten gelingt.

Die zufällig über die Oberfläche verteilten Erhöhungen, können als einzelne Si-Atome verstanden werden, die durch die sp^3 -Dehybridisierung der Si(111)7x7-Bindungen und Umwandlung in eine nicht-rekonstruierte Fläche als Unterlage der "5x5" übrigbleiben. Beim Phasenübergang werden 8 Adatome zur Auffüllung des CHs und der Dimerenpositionen verwandt. Die übrigen 4 Adatome könnten durch die Cu-Lage an die Oberfläche diffundieren (Abb.6.12). Die Anordnung hängt nicht vom Si-Grundgitter, sondern wahrscheinlich von der Anordnung des Cu-Silizids ab, die Positionierung geschieht mindestens einen Gitterabstand von den Vertiefungen entfernt. Eine Bestätigung dieser Vermutung liefern CCT- und Spektroskopiemessungen. Bei negativer Probenspannung ist die Korrugation der Erhöhungen in den CCTs halb so groß (ca. 0.6 Å) wie bei positiver, eine typische Asymmetrie für Si-Orbitale (vergl. Abb. 4.1 und 5.2). Die einen nicht-metallischen Verlauf zeigenden spektroskopischen Daten wurden schon in Kap. 6.3.1 erörtert.

Wie stark die Bindung bei der Silizidbildung ist, kann anhand der STM-

Messungen nicht endgültig beantwortet werden. Jedoch findet eine Wechselwirkung der 2D-Cu-Silizidschicht mit dem Si-Grundgitter statt, was die oben beschriebene Spannung durch die Anwesenheit des Cu am bzw. im Gitter zur Folge hat. Darauf weist eine schwache Si-Korrugation in den ebenen Bereichen hin. (Abb. 6.13). Es sei noch darauf verwiesen, daß man bei AES-Messungen eine Verbreiterung des Si(L_{2,3}VV)-Signals beobachtet, das durch eine Silizidbildung begründet sein muß.

Im Vergleich mit STM-Messungen von Demuth et al. [113] zeigen die CCTs dort einen Unterschied in der Ausbildung zusätzlicher dreieckiger Strukturen an der Oberfläche, sind aber sonst identisch. Diese Abweichung liegt möglicherweise in der von Demuth et al. verwendeten 70 K höheren Heiztemperatur und der über der Sättigung liegenden Bedeckung von 2 ML. Die dort auftretenden dreieckigen Strukturen ähneln den im Submonolagenbereich festgestellten Strukturen. Wichtiger ist das Ergebnis einer Fourieranalyse der Daten. Es zeigt deutlich, daß in der "5x5"-Phase der Stapelfehler der 7x7-Überstruktur verschwindet, womit die Behauptung eines Si-Grundgitters direkt unterhalb der Cu-Inseln unterstützt wird. Eine Übereinstimmung weisen die Zwischenbereiche auf, die ebenfalls eine schwache Korrugation des idealen Si-Gitters zeigen und die Annahme einer Cu-Silizidbildung unterstützen. Für die Anordnung der Cu-Atome kommen die Autoren zu einem ähnlichen Ergebnis; sie vermuten jedoch eine stärkere Cu-Diffusion in die Si-Oberfläche, abweichend von den AES-Daten von Kemmann [97]. Dann sollte man aber in den $I(U)$ -Kurven die bei RT beobachtete Zustandsdichtereduzierung erwarten, da der Ladungsüberschuß der Valenzelektronen durch die Anwesenheit des Cu im Mittel nur 1/3 Elektron pro DB beträgt.

Eine abweichende Strukturinterpretation liefern Wilson et al. [144]. Deren CCTs zeigen zwar die gleichen typischen Erhöhungen und Vertiefungen, jedoch werden die Korrugationen in den Zwischenbereichen als kommensurable 5x5-Zellen interpretiert, die zufällig mit dem 5- bis 7-fachen Abstand der Si-Gitterkonstanten über die Oberfläche verteilt sind. Diese Erklärung kann nicht

7.1.2 $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ - Ag

aus dem charakteristischen Intensitätsverhalten des LEED-Bildes verstanden werden, weil für diesen Fall zusätzliche Reflexe (wie etwa bei der 7×7 -Überstruktur) zwischen den $\text{Si}(0,1)$ -Reflexen entstehen sollten.

Abschließend läßt sich feststellen, daß das anhand der STM-Daten entwickelte Modell in guter Übereinstimmung mit bisherigen AES- und LEED-Ergebnissen steht. Spektroskopische STM-Messungen konnten hilfreich zur Analyse von Oberflächenstrukturen eingesetzt werden und lieferten direkte Hinweise auf die atomare Spezies. Eine exakte Positionsbestimmung der Cu-Oberflächenatome liegt im Grenzbereich des theoretischen Auflösungsvermögens dieser Methode, da neben einem kleinem Gitterabstand nur eine schwache elektronische Korrugation der Cu 4s-Zustände vorliegt.

7.1.2 $\text{Si}(111) \sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ - Ag

Da für dieses System eine große Vielfalt an Literatur existiert, beschränkt sich der Vergleich schwerpunktmäßig auf neuere Analysen. Auch hier sind zwei STM-Experimente an dieser Rekonstruktion bekannt, die von den gleichen Autoren wie im Fall Cu/Si(111) stammen [112,131].

Eine grundlegende Fragestellung für die Entwicklung eines Modells der $\sqrt{3}$ ist die Sättigungsbedeckung. Entsprechend der Definition einer ML enthält für $\Theta_{\text{Sat}} = 2/3$ ML jede Elementarzelle 2, für 1 ML 3 Ag-Atome. Bei den eigenen Experimenten wurden für $\Theta_{\text{Sat}} = 2/3$ ML im LEED keine 7×7 -Überstrukturreflexe mehr beobachtet. Für den zuletzt genannten Wert existieren mehrere starke Argumente, die eine Abweichung nach oben unwahrscheinlich machen. Bei der Verdampfung von Cu und Ag wurde der gleiche Aufdampfofen und die gleiche Kalibrierung verwendet (siehe Kap. 4.1.2). Die Bestimmung von Θ_{Sat} liefert für die " 5×5 "-Cu-Struktur übereinstimmend den Literaturwert [93] von 1.3 ± 0.1 ML. Würde man $\Theta_{\text{Sat}} = 1.0$ ML für die $\sqrt{3}$ annehmen, würde man für Cu mit $\Theta_{\text{Sat}} = 1.9$ ML einen Wert weit außerhalb der Fehlergrenzen erhalten, zumal für Cu bei $\Theta = 1.0$ ML eine Koexistenz von 7×7 - und " 5×5 "-

Struktur nachgewiesen wurde und andere Autoren die Sättigungsbedeckung von Cu sogar zu 1 ML bestimmen [92]. Ein interessanter Hinweis dafür ist die Temperaturabhängigkeit des AES-Knickpunktes, der den Übergang vom Schicht- zum Inselwachstum für dieses Stranski-Krastanov-System (SK) zeigt. Das Ag $M_4 VV$ und Si- $L_{2,3} VV$ -Signal nimmt für höhere Temperaturen zu niedrigeren Bedeckungen ab (z. B. 440°C : 0.9 ± 0.1 ML, 480°C : 0.8 ± 0.1 ML [127]) Folgende Erklärung ist denkbar: Bei niedrigeren Temperaturen adsorbieren die Ag-Atome mit kleinerer Wahrscheinlichkeit in die $\sqrt{3}$ -Phase und können stattdessen in 3D-Kristalliten eingebaut werden, womit Inselwachstum schon vor der Komplettierung der $\sqrt{3}$ -Phase einsetzte. Desorption wird in diesem Temperaturbereich ausgeschlossen, da die Haftwahrscheinlichkeit zu 1 bestimmt wurde [114]. Kono et al. [116] fanden für $\Theta \simeq 0.75$ ML im LEED eine voll ausgebildete $\sqrt{3}$ -Struktur, der kritische Übergang ins SK-Wachstum wurde aber zu $\Theta = 1$ ML bestimmt. Eine starke Diffusion in die Si-Oberfläche ist nicht wahrscheinlich, da die Bedeckung in XPS- (X-ray photoemission spectroscopy) und AES-Messungen nachgewiesen wurde.

Ein befriedigendes Modell muß auch elektronischen Eigenschaften, wie den halbleitenden Charakter der $\sqrt{3}$, der aus $I(U)$ -Kennlinien und ARUPS/IPS-Messungen [109,133] bekannt ist, erklären. Die Energiebandlücke bei E_F kann durch Bildung von bindenden und antibindenden Zuständen bzw. der Absättigung der metallischen Elektronenzustände erklärt werden. Betrachtet man vereinfachend nur die nicht-rekonstruierte unbedeckte Oberfläche, so besitzt jedes Oberflächenatom ein p_z -Orbital, von dem man zumindest teilweise besetzte oder unbesetzte Oberflächenzustände und damit ein metallisches Verhalten erwarten dürfte. Dann müßte die Wechselwirkung der Si 3p- und der Ag 5s- (und unbesetzten 5p) Zustände für diese Bandlücke verantwortlich sein.

Im Missing-Toplayer-Modell (Abb. 7.1a) bestehen die oberen beiden Monolagen (und DBs der unterliegenden ML) aus 2 Ag- und 3 Si-Atomen pro $\sqrt{3}$ -Zelle. Zählt man die Valenzelektronen der Oberflächenatome in diesem Modells zusammen, erhält man 17 Elektronen ($3(DB) + 3 \cdot 4(Si_{3s,3p}) + 2 \cdot 1(Ag_{4s}) = 17$)

und damit eine metallische Oberfläche. Ähnliches gilt auch für die Honigwaben-Modelle. Im Embedded-Trimer-Modell (Abb. 6.16c) sind Position und Verhältnis der Atomsorten verglichen mit der Missing-Toplayer-Anordnung umgekehrt, d. h. 3 Ag- und 2 Si-Atome pro Elementarzelle. Die Oberfläche ist mit 14 Elektronen ($3(DB) + 2 \cdot 4(Si_{3s,3p}) + 3 \cdot 1(Ag_{4s}) = 14$) halbleitend, wenn die Ag-Lage ungeladen wäre. ARUPS/IPS-Messungen zeigen besetzte Oberflächenzustandsbänder bei ~ 0.8 eV und ~ 1.0 - 1.5 eV unter E_F [109] und ein unbesetztes für ~ 2.1 eV oberhalb E_F [133]. Aus der Richtung der Bandverbiegung läßt sich eine negative Ladung der $\sqrt{3}$ -Lage folgern [132]. Ein zentraler Punkt des Embedded-Trimer-Modells ist der halbleitende Charakter aufgrund der geraden Valenzelektronenzahl [125]. Kono et al. [132] fanden, daß die Erhaltung der Valenzelektronenzahl für die $\sqrt{3}$ nicht gegeben ist. Desweiteren konnten sie keine Zustände unterschiedlicher Si-Oberflächenatome, wie man sie für das Embedded-Trimer-Modell erwarten sollte, in ARUPS-Messungen mit Synchrotronstrahlung nachweisen.

Schließlich müssen noch geometrische Überlegungen, die die Positionierung der $\sqrt{3}$ auf dem Grundgitter betreffen und Koordinatenbestimmungen der atomaren Spezies, Berücksichtigung finden. Wesentlich für den ersten Punkt sind CCT-Analysen von benachbarten 7×7 - und $\sqrt{3}$ -Gebieten mit einem überlagerten Si-Grundgitter. Abb. 7.1b zeigt die Position der $\sqrt{3}$ -Zelle für verschiedene Modelle auf dem Si-Grundgitter. Dabei nehmen H_3 -Honigwabenmodell und die Missing-Top-Layer-Anordnung die gleiche Position ein, beim Missing-Toplayer-Modell fehlt lediglich die 1. ML, die durch Ag-Atome in Honigwaben-Form ersetzt wird. Das Embedded-Trimer-Modell (Abb. 6.16c) liegt aufgrund der in die 2. ML eingebauten Ag-Atome um den halben Gitterabstand in $[10\bar{1}]$ -Richtung versetzt. Die Positionierung des T_4 -Honigwabenmodells (Abb. 6.16b) ist identisch. Rechnungen an der Al-induzierten $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zeigen für diese Anordnung über den Si-Atomen der 2. ML eine deutliche größere Relaxation des Substrats und höhere Stabilität gegenüber der Anordnung über den offenen Gitterpositionen [146]. Da aber für Al ($3s^2 3p$) $\Theta_{Sat} = 1/3$ ML beträgt,

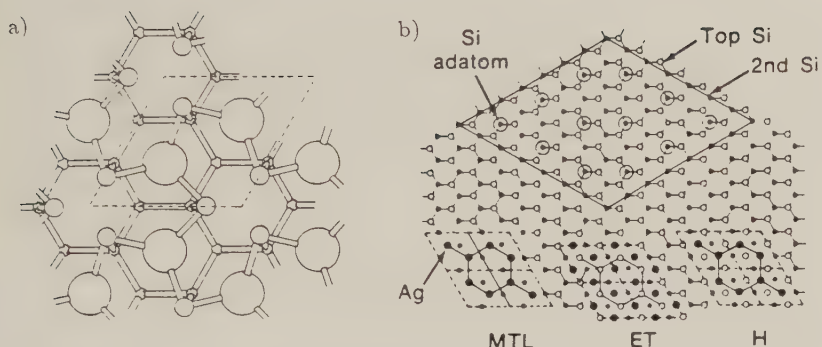


Abb. 7.1 (a) Missing-Toplayer-Modell, kleine bzw. große Kreise repräsentieren Si- bzw. Ag-Atome. Bemerkenswert ist, daß die obersten Si-Atome 3 DBs aufweisen, mit den Ag- und benachbarte Si-Oberflächenatome gebunden werden [132]. (b) Geometrische Anordnung der $\sqrt{3}$ -Zelle auf dem Si(111)-Grundgitter im Missing-Toplayer- (MTL), Embedded-Trimer- (ET, Abb. 6.16c) und H_3 -Honigwaben-Modell (H, Ag über offenen Si-Gitterpositionen, Abb. 6.16a) verglichen mit der 7×7 -Rekonstruktion [145].

könnte sich bei Ag wegen der höheren Konzentration eine unterschiedliche Relaxation ergeben.

Ein Vergleich von Abb. 6.17 und 7.1b zeigt die Vertiefungen der $\sqrt{3}$ -Zelle jeweils über den offenen Gitterpositionen der obersten Si-Doppellage. Im Embedded-Trimer-Modell würden sich die Si-Oberflächenatome dann an den Orten der Vertiefungen der CCT befinden (was natürlich ausgeschlossen ist). Wenn die $\sqrt{3}$ im Vergleich zur 2. ML der 7×7 nicht 2 ML oder 4 ML tiefer bzw. höher liegt und keine Gitterversetzung zwischen den beiden Rekonstruktionen auftritt, kann das Embedded-Trimer- ebenso wie das T_4 -Honigwabenmodell ausgeschlossen werden, zumal im ersten Modell Θ_{Sat} nicht mit den eigenen Messungen übereinstimmt. Die Höhendifferenz zwischen den Erhöhungen der $\sqrt{3}$ und der 2. ML der 7×7 beträgt in Abb. 6.17 weniger als 1 Å, womit übereinstimmend mit Analysen von Wilson und Chiang [145] das Embedded-Trimer-Modell nicht mit den CCTs konsistent wäre. Dagegen kann aus den CCTs nicht sicher entschie-

den werden, ob die eine Si-Lage fehlt. Wilson und Chiang schließen aufgrund einiger Adatome an der Grenze der Rekonstruktionen auf eine vollständige obere Si-Lage. Dies ist jedoch kritisch zu beurteilen, weil die Korrugation der $\sqrt{3}$ wegen der kompakteren Struktur nicht direkt mit Adatomen verglichen werden kann.

LEED/CMTA-Analysen (CMTA=constant momentum transfer averaging) von Terada et al. [129] ergaben eine Anordnung des Ag über den offenen Gitterpositionen jeweils zwischen drei Si-Atomen der 1. und 2. ML. Im Unterschied zum H_3 -Honigwabenmodell befinden sich die Ag-Atome $0.7 \text{ \AA}$ unterhalb der 1. ML, wodurch eine Versetzung der Si-Atome in den ersten 4 ML auftritt. Neueste Analysen [147] ergaben ein ähnliches Modell, bei dem die Ag-Atome $0.05 \text{ \AA}$ unterhalb der 1. ML angeordnet sind. Eine Berechnung der Bindungsenergie mit Clustermethoden [118] ergibt für diese Anordnung eine kleinere Bindungsenergie als für das Embedded-Trimer-Modell. Die Einlagerung von Ag-Atomen ist aus dem Vergleich mit den Raumtemperaturmessungen des Ag-Keims verständlich. Dort diffundieren die Ag-Atome in die offene 7×7 -Oberfläche und sättigen die DBs ab, was dann zu einer Zustandsdichtereduzierung bei E_F führt.

Aus den STM-Ergebnissen alleine läßt sich nicht endgültig entscheiden, ob das Missing-Toplayer- oder ein H_3 -Honigwabenmodell die $\sqrt{3}$ -Struktur zufriedenstellend beschreibt. Die Messungen zeigen jedoch, daß das Embedded-Trimer-Modell nicht in Übereinstimmung mit der durchgeführten Analyse steht. Trotzdem gibt es aus XPS-Messungen [123] weitere Hinweise auf dieses letztere Modell, so daß ein Konsens derzeit nicht in Sicht ist. Ziel weiterer STM-Messungen sollte die Analyse sein, ob Inselwachstum bei niedrigen Heiztemperaturen bereits vor Komplettierung der $\sqrt{3}$ einsetzt. Ebenso hilfreich wäre eine theoretische Berechnung der $\sqrt{3}$ -Korrugation für alle Modelle, auch wenn diese mit vereinfachten Annahmen über die Spitzenstruktur durchgeführt würden.

7.2 Wachstum von Ag und Cu bei RT

Da einzelne STM-Experimente nur unter hohem Aufwand und wiederholtem Messen identischer Proben durchführbar sind, konnten in der vorliegenden Arbeit lediglich die interessantesten Phasen des Wachstums analysiert werden, d.h. die Keimbildung und mittlere Bedeckungen (hier 3 ML). Gerade im Submonolagenbereich zeigen sich die Möglichkeiten des STMs; derart umfangreiche und hochaufgelöste Strukturinformationen sind mit keiner anderen Meßmethode zugänglich.

7.2.1 Kondensation auf Si(111)7x7

Für den Ag-Keim wurde bereits in Kap. 6.2:1 ein Strukturmodell entwickelt. An dieser Stelle soll das elektronische Verhalten, das sich besonders in der Zustandsdichtereduzierung nahe E_F zeigt, erörtert werden. Kondensiert man geringe Mengen Metall (< 1 ML) auf einem Halbleiter, so findet eine Polarisation durch den Ladungstransfer eines Bruchteils eines Elektrons pro adsorbiertem Metallatom (Größenordnung wenige Prozent) zum Valenzband (pos. dotiert) oder vom Leitungsband (neg. dotiert) des Halbleiters statt. Damit verbindet sich auch eine Reduktion der Bandverbiegung [148]. Da es sich bei dem verwendeten Substrat um mit B positiv dotiertes Si handelt, werden folglich Elektronenladungen zum Valenzband des Si transferiert, so daß an der Oberfläche der Ag-Inseln eine positive unkompenzierte Aufladung entsteht, die sich wahrscheinlich in den $I(U)$ -Kennlinien als unbesetzte Zustände mit schwacher Intensität äußern und damit das Auftreten der Maxima zwischen 0.75 V und 1.0 V (gepunktete Kurve in Abb. 6.9d) erklären. Andererseits kann es sich auch um Zustände der Ag/Si-Grenzschicht handeln, die wegen ihrer tieferen Lage nur schwach sichtbar sind. Der Ladungstransfer bedingt auch die Entstehung eines lokalen Dipols an der Grenzschicht, der den Elektronenfluß vom oder zum Cluster behindert. Dieser Schottkybarriereneffekt ist ein weiterer Grund für das völlige Fehlen von Zuständen nahe E_F .

7.2.1 Kondensation auf Si(111)7x7

Interessant ist ein genauerer Vergleich mit STM-Messungen von Pd/Si(111)7x7 [91], die ein ähnliches Kondensationsverhalten zeigen. Auch hier erfolgt, wie für Cu und Ag gezeigt wurde (Kap. 6.2 und [99]), vorwiegend eine Keimbildung auf den inneren 3 Adatomen der *FH* der Si(111)7x7. Diese Messungen sind die einzigen bisher bekannten Experimente, die den Einfluß des Stapelfehlers in der obersten Doppellage (2. und 3. ML) einer 7x7-Hälfte auf die Kondensation zeigen. Da diese Keime die gleiche Periodizität wie das Überstrukturgitter besitzen, sind sie in LEED-Messungen kaum erkennbar. Ein Indiz für dieses Verhalten ist die in I(U)-Kennlinien der sauberen 7x7 festgestellte höhere Zustandsdichte über den Adatomen der *FH* [49,52], die eine größere Reaktivität erklären könnte. Weiterhin konnte geschlossen werden, daß die *DBs* der Adatome in erster Linie für die Anordnung der Metallatome verantwortlich sind. Die Form und Höhe der Pd-Inseln ist im Gegensatz zu Ag- und Cu-Inseln für besetzte und unbesetzte Zustände gleich. Dieses unterschiedliche Verhalten begründet sich wohl in der $4d^{10}$ -Elektronenstruktur des Pd. Ein anderer Grund könnte eine geringere laterale Auflösung in [91] sein, da weniger gut aufgelöste CCTs als Abb. 6.6 ein ähnliches Verhalten zeigen.

Aber auch die unterschiedliche Geometrie der beiden Hälften kann zusätzlichen Einfluß haben. Auf der *UH* sitzt jeweils unmittelbar unter einem Ring von sechs Atomen der oberen Doppellage ein weiteres Atom im Zentrum des Rings (siehe auch Abb. 5.1). Im Gegensatz dazu ist auf der *FH* aufgrund des Stapelfehlers ein weiterer Ring an der gleichen Position wie der oberen Doppellage angeordnet, so daß hier eine offene Position existiert. In diese Öffnungen könnte eine Diffusion der Metallatome erfolgen, so daß neben der Zustandsdichtereduzierung dieser Effekt die geringe Korrugation in den CCTs erklärt. SEXAFS-Experimente [117] an Ag-Filmen ergeben für $\Theta < 0.5$ ML eine Anordnung der Ag-Atome in den dreizähligen Öffnungen der 7x7-Oberfläche, $0.7 \text{ \AA}$ unterhalb der Adatomlage. Der Grund für die tiefere Position des Cu-Keims im Vergleich mit dem Ag-Keim liegt möglicherweise nicht nur in der höheren Reaktivität des Cu, sondern ist auch in einem stärkeren Eindringen in die Oberfläche aufgrund des kleineren Atomdurchmessers ($1.35 \text{ \AA}$: $1.52 \text{ \AA}$) begründet. Eine der-

7.2.1 Kondensation auf Si(111)7x7

artiges Verhalten der Ag-Atome des Keims läßt sich nicht nachweisen. Bei positiver Spannung (Abb. 6.6) ist der Keim für FH und UH nahezu identisch in der CCT abgebildet. CCTs mit negativer Polarität sind nicht direkt vergleichbar, da die Adatome der beiden Hälften unterschiedlich korrigiert erscheinen. Hier muß hauptsächlich der elektronische Einfluß des Stapelfehlers für die Bevorzugung der FH bei der Keimbildung ausschlaggebend sein. Damit wäre auch das höhere Adsorptionsverhältnis $FH:UH$ der Cu-Keime verständlich.

Eine weitere Bestätigung liefern Rechnungen der Bindungsenergien und -abstände von Ag- und Cu-Atomen auf einer idealen Si(111)-Fläche [149]. Diese zeigen, daß schon bei kleinen Bedeckungen die Metallatome mit den DB s der Oberflächenatome wechselwirken. Weiter zeigen die Berechnungen für verschiedene Gitterpositionen der Metalle eine Übereinstimmung mit allen für die Modellbeschreibung gemachten Annahmen. Die stärkste Bindung zum Substrat berechnet sich für die Position im Zentrum eines offenen Sechserings in der 1. und 2. Doppellage, exakt dort, wo die Ag- und Cu-Atome im Modell des Keims auf der FH zwischen den DB s der 1. und 2. ML angeordnet sind. Im Unterschied zum Modell sind zwei DB s in der 2. ML durch das DB des Adatoms in der 1. ML ersetzt. Die Bindungsenergie ist für Cu ($E_B = 4.0 \text{ eV}$) verglichen mit der für Ag ($E_B = 3.1 \text{ eV}$) erheblich größer, eine Bestätigung der höheren Reaktivität. Der Gleichgewichtsabstand der Si-Oberflächen-Atome ist für Ag mit $1.48 \text{ \AA}$ doppelt so groß wie für Cu ($0.74 \text{ \AA}$), ein Grund für die tiefere Position von Cu in den CCTs. Die energetisch zweitgünstigste Anordnung entspricht der analogen Position auf der UH . Die entsprechenden Gleichgewichtsabstände sind nur wenige Zehntel $\text{\AA}$ größer als im ersten Fall, wodurch ihre Höhe in CCTs nicht von elektronisch bedingten Abstandseffekten unterschieden werden kann. Genauere Rechnungen, die die Struktur der 7×7 -Oberfläche berücksichtigen, sind bisher nicht bekannt.

Kritische Clustergrößen lassen sich in einer atomistischen Theorie der Keimbildung [61] aus der Diffusions- und Bindungsenergie des Kondensats bestimmen. Hanbücken [139] entnahm REM- und AES-Daten, daß die kritische Clustergröße

für Ag/Si(111) oberhalb von 20 Atomen liegen sollte, was größenordnungsmäßig mit dem gemessenen Wert von 6 Atomen übereinstimmt. Die von Hanbücken bestimmte Zahl entspricht etwa der Kondensation eines "vollständigen Dreiecks" (Abb. 6.7d), das eine Hälfte der 7x7-Struktur bedeckt. Für höhere Temperaturen ($T \sim 130^\circ\text{C}$), bei denen Keime aus 6 Atomen kaum mehr auftreten, ist dieser Wert eine gute Abschätzung.

7.2.2 Weiteres Wachstum

In den CCTs für 3 ML Cu- und Ag-Bedeckung zeigten sich wesentliche Unterschiede im Aufwachsen der beiden Metalle, die in ihrer unterschiedlichen chemischen Aktivität begründet liegen. Frühere Ergebnisse zeigen, daß im Bereich $1 < \Theta < 10$ ML Cu in das Substrat (und umgekehrt) diffundieren kann [92,93,143]. Die Anwesenheit der Cu-Atome verursacht (durch Ladungstransfer zur Grenzschicht) eine sp^3 -Dehybridisierung und eine Diffusion der Si-Atome in den Cu-Film, was in AES-Spektren die Aufspaltung des Si- $L_{2,3}VV$ -Signals durch die Silizidbildung zur Folge hat. Diese Messungen legen den Schluß nahe, daß die Si-Atome nicht an die Oberfläche der Cu-Schicht segregieren. Dagegen zeigen Au-Filme in AES-Spektren eine Anreicherung von Si-Atomen auf der Oberfläche des Films [150]. Dies verwundert um so mehr, weil das chemisch zwischen Cu und Au befindliche Ag in geordneten Inseln aufwächst, ohne daß eine nennenswerte Segregation auftritt (s.u.). Bei höheren Bedeckungen wächst dann Cu auf der Cu-Si-Legierung geordnet in 3D-Inseln dichtgepackter Cu-Atome auf, während Ag schon bei kleinen Bedeckungen (> 1 ML) 3D-Ag-Inseln bildet.

Die CCTs für $\Theta = 3$ ML Cu zeigen folglich die Oberfläche der Übergangsschicht, eine gemischte Si-Cu-Phase mit einer metallischen Oberfläche, die aus den CCTs als unregelmäßig aufwachsende Schicht identifiziert wurde. Die Dehybridisierung und eine völlige Bedeckung der 7x7-Struktur führen zum Verschwinden der 7x7-Überstruktur-Reflexe für 3 ML Bedeckung (dieser Effekt tritt schon ab 1.3 ML auf [97]), während dieselbe Bedeckung mit Ag nur eine

stärkere Erhöhung des Untergrundes zur Folge hat. Auch die $I(U)$ -Kennlinien auf den Clustern unterstützen die Annahme einer Cu-Silizidbildung. Aus den Unterschieden in den $I(U)$ -Kennlinien (Abb. 6.19 unten), die auf eine höhere Cu-Silizid-Konzentration an der Oberfläche schließen lassen, sind selbst qualitative Aussagen nur unter Vorbehalt möglich. Wegen der rauen Oberflächenstruktur (15 Å Korrugation) sind für $I(U)$ -Messungen der Vertiefungen Beiträge zum Strom von höheren Positionen der Probe, die gegen die Seite der Spitze tunneln, möglich. AES-Messungen [97,142] zeigen jedoch eine Konzentration der Si-Atome von 15%. Die geringe Si-Konzentration erklärt auch das näherungsweise metallische Verhalten in den spektroskopischen Messungen. Vergleichbare Untersuchungen zur Geometrie der Oberflächenstruktur, wie sie in den CCTs als scheinbare Periodizität und als Vorzugsrichtung des Wachstums erkennbar ist, sind nicht bekannt.

Im Unterschied zu Cu zeigen die CCTs für 3 ML Ag-Bedeckung eindeutig ein geordnetes Inselwachstum (Abb. 6.21). Die Inseln zeigen die Formierung von Tafelbergen, was an der ebenen und schwach korrugierten Oberfläche erkennbar ist. LEED-Messungen [96] zeigen die Formation eines Ag(111)-Films für $\Theta < 1$ ML. Damit erscheint eine Si-Segregation ausgeschlossen. Nicht offensichtlich ist, ob das Inselwachstum auf einer Zwischenschicht erfolgt (SK-Wachstum). Für solches Wachstum erwartet man einen starken Knick im Verlauf der Augerintensität des Si(L_{2,3}VV)-Übergangs. Da dieser bei RT nicht beobachtet wird und der Intensitätsverlauf nahezu exponentiell ist, kommen neuere Veröffentlichungen [127] zu dem Ergebnis, daß ein geordnetes Schichtwachstum vorliegt. Dies steht aber im eindeutigen Widerspruch zu den CCTs, die die Abweichung deutlich zeigen. Van Loenen et al. [94] folgern aus ISS-Experimenten SK-Wachstum. Die Zwischenschicht soll entstehen, indem die Ag-Atome in die 1. ML der 7x7 absinken. Die STM-Experimente im Sub-ML-Bereich zeigen deutlich das Eindringen der Ag-Atome in die 1. ML, die dann als Zwischenschicht verstanden werden kann, wie es bei der genannten RT-Ag-Kondensation auf der Ag- $\sqrt{3}$ -Überstruktur auch der Fall ist [131]. Ein weiteres Ergebnis ist, daß die Fläche der aufwachsenden Inseln nicht linear mit

7.3 Wachstum von Ag und Cu bei höheren Temperaturen

der Höhe zusammenhängt, wie es van Loenen et al. folgern. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem geordneten schichtweisen Aufwachsen der Inseln, deren Basisfläche durch die Unterschiede in den Gitterparametern von Ag und Si beschränkt (für den 3 ML-Bereich ca. 20x20 nm) und nahezu unabhängig von der Schichtdicke ist (siehe Abb. 6.21).

7.3 Wachstum von Ag und Cu bei höheren Temperaturen

Da diese Wachstumsuntersuchungen nur einige neue Aspekte bieten, wird nur kurz zusammengefaßt, zumal hier keine spektroskopischen Daten vorliegen. Beide Systeme sind für Substrattemperaturen oberhalb von 200°C typische Vertreter des SK-Wachstums [92,96]. Die Zwischenschicht besteht im Fall von Cu aus der "5x5"-, bei Ag aus der $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion. Inselbildung findet i.a. erst statt, wenn die Zwischenschicht vollständig ausgebildet ist. Für Ag und nicht zu hohe Temperaturen gibt es möglicherweise die oben erwähnten Abweichungen. Für beide Systeme ist die Segregation, sofern überhaupt vorhanden, minimal. In AES-Messungen von Cu [97] läßt sich keine Aufspaltung des Si(L_{2,3}VV)-Übergangs beobachten, so daß entweder eine sehr kleine Cu-Konzentration innerhalb der Inseln vorliegt oder die Cu-Inseln nur einen geringen Teil der Oberfläche bedecken. Für Ag sind dagegen Silizide nicht bekannt. AES-Analysen [96] lassen aus der deutlichen Abnahme des Si(L_{2,3}VV)-Übergangs mit der Schichtdicke vermuten, daß keine bedeutende Segregation vorliegt.

Weniger charakteristisch als bei RT, aber mit einigen markanten Unterschieden, zeigen sich die Inselnformen von Ag und Cu. Während Ag flache und häufig (ca. alle 30 Å) unterbrochene Inselgruppen bildet, zeigen die CCTs der Cu-Silizid-Inseln eine hohe Dichte von Clustern mit 30 Å Durchmesser, die in der CCT rundlich abgebildet werden. Für Ag lassen sich neben den Inseln noch sehr große Gebiete mit einer $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion finden, dagegen konnte für Cu die "5x5", die das LEED-Bild deutlich für $\Theta = 3$ ML zeigt, nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich befinden sich jeweils kleinere "5x5"-Gebiete zwischen

7.3 Wachstum von Ag und Cu bei höheren Temperaturen

den Clustern. Sie sind wegen der kleinen Ausdehnung und tiefen Position nur schwer nachweisbar. Die gemessenen CCTs zeigen ausschließlich Cu-Silizid-Inseln, die demnach den größten Teil der Oberfläche überdecken, wie auch ein grober Vergleich der Aufdampfmenge mit dem Clustervolumen bestätigt.

Ein interessanter Punkt ist das Verhältnis von Höhe zu Breite (h/b) der entstandenen Inseln. Da für Ag-Inseln nicht ausreichend eigene Daten vorliegen, wird das von Hanbücken [139] bestimmte Verhältnis zum Vergleich mit den Cu-Inseln herangezogen: $h : b = 0.01 \dots 0.04$. Für die Cu-Inseln ergibt sich dagegen mit $h : b = 0.25$ ein um eine Größenordnung unterschiedliches Verhältnis. Für die Bestimmung der Ausdehnung der Ag-Inseln ist entweder ein REM [95] oder ein STM mit einem μm -Rasterbereich besser geeignet. Das verwendete STM besitzt einen maximalen Rasterbereich von nur $150 \times 150 \text{ nm}$, mit dem speziellen Ziel Proben atomar aufgelöst abzubilden. Wenn die in Abb. 6.22 dargestellten Inseln typisch für den geheizten Ag-Film sind, läßt sich folgern, daß die Ag-Inseln in diesem ML-Bereich sehr unregelmäßig von Rinnen unterbrochen werden, deren Grund im Unterschied der Gitterparameter von Ag(111) und der $\sqrt{3}$ -Struktur liegt.

8. Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung von Keimbildung, Wachstumsverhalten und Rekonstruktionen der beiden Metallkondensate Ag und Cu auf der Si(111)7x7-Fläche im STM. Dafür mußten zunächst noch einige konstruktive Detailprobleme gelöst werden, bevor die Möglichkeiten dieser Methode ausgeschöpft werden konnten. Neben der Entwicklung mechanischer Komponenten wurden alle Bestandteile der digitalen Ablaufsteuerung und Datenaufbereitung selbständig entwickelt. Über die Steuerung von CCT-Messungen hinaus wurden u.a. Algorithmen für spektroskopische Messungen ($I(U)$, $I(z)$) ebenso wie entsprechende Analyseprogramme realisiert. Detailverbesserungen konnten die mechanische Stabilität des STMs soweit erhöhen, daß eine typische Auflösung kleiner als 2 Å lateral und 0.05 Å normal zur Oberfläche erreicht wurde, wodurch nun auch dichtgepackte Metalloberflächen auflösbar waren.

Bei den metallinduzierten Rekonstruktionen wurden den STM-Daten neue Einzelheiten zur Identifizierung der atomaren Struktur entnommen. Für die Cu-induzierte "5x5"-Rekonstruktion konnten aus topographischen und spektroskopischen Daten sichere Aussagen über die Anordnung von Cu- und Si-Atomen gewonnen und ein entsprechendes Modell entwickelt werden. Die Kontroverse über die Struktur der Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag konnte insofern nicht aufgelöst werden, weil aus den STM-Daten allein eine vollständige Analyse nicht möglich ist. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Wilson und Chiang wurde gezeigt, daß das Embedded-Trimer-Modell nicht in Frage kommen kann.

Besonders aufschlußreich waren die STM-Messungen bei Raumtemperatur im Submonolagenbereich. Hier sind neue strukturelle und elektronische Eigenschaften der Kondensationskeime gefunden worden, die mit keiner anderen Meßmethode zugänglich sind. Damit konnte u.a. ein Modell für Ag-Keime aufgestellt werden. Als ebenso interessant stellten sich die charakteristischen

8. Zusammenfassung

Unterschiede im Wachstumsverhalten von Cu und Ag heraus. Die höhere Reaktivität führt bei Cu zu ungeordneter Inselbildung und einer Vermischung mit dem Substrat, während Ag insbesondere bei Raumtemperaturkondensation ein geordnetes Inselwachstum zeigte.

Insgesamt stellen die STM-Analysen, die lokale Informationen liefern, eine wichtige Ergänzung zu bisherigen Messungen mit nicht-ortsauflösenden Methoden wie AES, IPS oder ARUPS dar. CCTs und spektroskopische Daten sind geprägt von den strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Proben- und Spitzenoberfläche. Um die Unabhängigkeit von Spitzenartefakten zu gewährleisten, muß ein Ziel zukünftiger Arbeiten eine definierte Präparation der Tunnelspitze sein. Nur so werden auch quantitative Aussagen aus spektroskopischen Daten möglich. Außerdem ergibt sich ein Anreiz für exaktere theoretische Modelle, die bisher auf starke Vereinfachungen der Spitzenstruktur aufgebaut wurden.

Elektronische Eigenschaften sind den STM-Daten auch aufgrund von Abstands- und Transmissionseffekten sowie der Mittelung über viele Zustände (für größere Spannungen) oft nur qualitativ zu entnehmen. Die Vergleiche mit ARUPS/IPS-Daten zeigen aber auch den großen Informationsgehalt ebenso wie einige Probleme der $I(U)$ -Spektroskopie. Beispielsweise ist eine exakte Behandlung der genannten Effekte notwendig. Die hier an Metall-Halbleitersystemen gewonnenen Ergebnisse aber zeigen deutlich, welche Bedeutung dem STM zukünftig in der Oberflächenphysik zukommen wird.

Ein Buch ist ein Spiegel, wenn ein Affe
hineinguckt, kann freilich kein Apostel
heraussehen.

G.C. Lichtenberg

9. Literaturverzeichnis

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982), 57
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 120
- [3] G. Binnig und H. Rohrer, Physica **127B** (1984), 37
- [4] R. Young, J. Ward und F. Scire, Rev. Sci. Instr. **43** (1972), 999
- [5] E. W. Müller und T. T. Tsong, Field Ion microscopy, Principles und Applications, Publishing Co., New York (1969)
- [6] J. R. Kirtley, R. M. Feenstra, A. P. Fein, S. I. Raider, W. J. Gallagher, R. Sandstrom, T. Dinger, M. W. Shafer, R. Koch, R. Laibowitz und B. Bumble, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 259
- [7] R. Dittrich und C. Heiden, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 263
- [8] S. Okayama, M. Komuro, W. Mizutani, H. Tokumuto, M. Okano, K. Shimizu, Y. Kobayashi, F. Matsumoto, S. Wakiyama, M. Shigeno, F. Sakai, S. Fujiwara, O. Kitamura, M. Ono und K. Kajimura, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 440
- [9] K. H. Besocke, M. Teske und J. Frohn, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 408
- [10] U. Staufer, R. Wiesendanger, L. Eng, L. Rosenthaler, H.-R. Hidber, H.-J. Güntherodt und N. Garcia, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 537
- [11] E. E. Ehrichs, R. M. Silver und A. L. Lozanne, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 540
- [12] R. C. Jaklevic, L. Elie, W. Shen und J. T. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 448
- [13] U. Dürig, J. K. Gimzewski und D. W. Pohl, Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 2403
- [14] T. R. Albrecht und C. F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 271
- [15] R. M. Feenstra und A. P. Fein, Phys. Rev. **B 32** (1985), 1394
- [16] R. M. Tromp, E. J. van Loenen, J. E. Demuth und N. D. Lang, Phys. Rev. **B 37** (1988), 9042
- [17] E. Ritter, R. J. Behm, G. Pötschke und J. Winterlin, Surface Sci. **181** (1987), 403
- [18] D. Badt, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, wird veröffentlicht
- [19] St. Tosch und H. Neddermeyer, wird veröffentlicht

9. Literaturverzeichnis

- [20] J. Behm, Proceedings of the STM'88, Oxford (1988), wird in J. Microscopy **152** (1989) veröffentlicht
- [21] Th. Berghaus, H. Neddermeyer und St. Tosch, IBM J. Res. Develop. **30** (1986), 520
- [22] Th. Berghaus, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1988)
- [23] R. H. Good und E. W. Müller, Handbuch der Physik **21** (1956), 176
- [24] R. H. Fowler, L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London **A119** (1928), 173
- [25] C. B. Duke, Tunneling in Solids, Eds. D. Turnbull und H. Ehrenreich, Academic, New York (1969)
- [26] T. Wolfram, Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy, Springer Series in Solid State Science (4), Springer, New York (1978)
- [27] J. Bono und R. H. Good jr., Surface Sci. **151** (1985), 543
- [28] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6** (1961), 57
- [29] A. Baratoff, Physica **127B** (1984), 143
- [30] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 1998
- [31] J. Tersoff und D. R. Hamann, Phys. Rev. B. **31** (1985), 805
- [32] A. Baratoff, Physica **127B** (1984), 143
- [33] T. E. Feuchtwang, Phys. Rev. B **13** (1976), 517
- [34] C. B. Duke, Tunneling Phenomena in Solids, Eds. E. Burstein und S. Lundqvist, Plenum, New York (1969)
- [35] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler und N. M. Minkowsky, Physics Lett. **99A** (1983), 167
- [36] M. S. Chung, T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, Surface Sci. **187** (1987), 559
- [37] T. E. Feuchtwang, Proceedings of the STM'88, Oxford (1988), wird in J. Microscopy **152** (1989) veröffentlicht
- [38] N. Garcia, C. Ocal und F. Flóres, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 2002
- [39] N. Garcia und F. Flóres, Physica **127B** (1984), 137
- [40] E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni und P. Carnevali, J. Phys. C **17** (1984), 3073
- [41] E. Stoll, Surface Sci. **143** (1984), L411
- [42] J. Bono und R. H. Good jr., Surface Sci. **175** (1986), 415
- [43] G. Binnig, G. Garcia und H. Rohrer, Phys. Rev. B **32** (1985), 1139
- [44] G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan und R. Williams, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 991
- [45] A. Baratoff, G. Binnig, H. Fuchs, F. Salvan und E. Stoll, Surface Sci.

168 (1986), 734

- [46] W. J. Kaiser und R. C. Jaklevic, IBM J. Res. Dev. **30** (1986), 411
- [47] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann und B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 2032
- [48] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **56** (1986), 1972
- [49] R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth, Surface Sci. **181** (1987), 346
- [50] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, Surface Sci. **193** (1988), 235
- [51] H. Bando, N. Morita, H. Tukumoto, W. Mizutani, K. Watanabe, A. Homma, S. Wakiyama, M. Shigeno, K. Endo, K. Kajimura, J. Vac. Sci. Technol. **A 6**, (1988), 344
- [52] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 483
- [53] R. M. Feenstra, J. A. Stroscio und A. P. Fein, Surface Sci. **181** (1987), 295
- [54] N. D. Lang, Phys. Rev. **B 34** (1986), 5947
- [55] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 230
- [56] N. D. Lang, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 45
- [57] C. J. Chen, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 319
- [58] B. N. J. Persson und A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), 339
- [59] A. Baratoff und B. N. J. Peterson, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 331
- [60] R. Kern, G. Le Lay und J. J. Metois, Current topics in Materials Sci. **3**, (1979), North Holland, 135
- [61] J. A. Venables, G. D. T. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47** (1984), 399
- [62] R. Kern, Morphology of Crystals, Mat. Sci. of Minerals und Rocks. Ed. Sunagawa, Terrapubl. Tokio, Vol. **2** (1987)
- [63] F. C. Frank und J. H. van der Merwe, Proc. Roy. Soc. **A 198** (1949), 205
- [64] M. Volmer und A. Weber, Z. Phys. Chem. **119** (1926), 277
- [65] J. N. Stranski und L. Krastanov, Ber. Akad. Wiss. Wien **146** (1938), 797
- [66] G. D. T. Spiller, P. Akhter, J. A. Venables, Surface Sci. **131** (1983), 517
- [67] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, Surface Sci. **181** (1987), 340

- [68] A. Ishizaka, K. Nagakawa und Y. Shiraki, Proceedings of the 2nd Intern. Symp. on Molecular Beam Epitaxy und Related Clean Surface Techniques, Tokyo (1982), 183
- [69] M. D. Pashley, K. W. Haberen, W. Friday, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988), 488
- [70] A. Brodde, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1988)
- [71] H. W. Fink, IBM J. Res. Dev. **30** (1986), 460
- [72] Sang-il Park, J. Nogami und C. F. Quate, Phys. Rev. B **36** (1987), 2863
- [73] H. A. Mizes, Sang-il Park und W. A. Harrison, Phys. Rev. B **36** (1987), 4491
- [74] Y. Kuk, P. J. Silverman und H. Q. Nguyen, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988), 524
- [75] H. Wengelnik, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1989)
- [76] St. Tosch, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1985)
- [77] F. W. Niemeck und D. Rupp, Z. f. angew. Physik Bd. **6** (1953), 1
- [78] A. Brodde, St. Tosch und H. Neddermeyer, Proceedings of the STM'88, Oxford, wird in J. Microscopy **152** (1989) veröffentlicht
- [79] J. Behm, Universität München, private Mitteilung
- [80] F. G. Allen und G. W. Gobeli, Phys. Rev. **127** (1962), 150
- [81] St. Tosch, unveröffentlichte Ergebnisse
- [82] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, G. S. Higashi und B. S. Schwartzentruber, Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 1020
- [83] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50** (1983), 120
- [84] K. Takayanagi, Y. Tanishiro und K. Kajiyama, J. Vac. Sci. Technol. B **4** (1986), 1074
- [85] I. K. Robinson, Phys. Rev. B **35** (1987), 3910
- [86] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi, Surface Sci. **164** (1985), 367
- [87] J. E. Northrup, Phys. Rev. Lett. **57** (1986), 154
- [88] I. K. Robinson, W. K. Waskiewicz, P. H. Fuoss und L. J. Norton, Phys. Rev. B **37** (1988), 4325
- [89] J. K. Gimzewski, A. Humbert, J. G. Bednorz und B. Reihl, Phys. Rev. Lett. **55** (1985), 951
- [90] E. Ganz, K. Sattler und J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **60** (1988), 1856
- [91] U. K. Köhler, J. E. Demuth und R. J. Hamers, Phys. Rev. Lett. **60** (1988), 2499

9. Literaturverzeichnis

- [92] H. Kemmann, F. Müller und H. Neddermeyer, *Surface Sci.* **192** (1987), 11
- [93] E. Daugy, P. Mathiez, F. Salvan und J. M. Layet, *Surface Sci.* **154** (1985), 267
- [94] E. J. van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp und J. F. van der Veen, *Surface Sci.* **137** (1984), 1
- [95] M. Hanbücken, M. Futamoto und J. A. Venables, *Surface Sci.* **147** (1984), 433
- [96] M. Hanbücken, H. Neddermeyer und P. Rupieper, *Thin Solid Films* **90** (1982), 37
- [97] H. Kemmann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1984) Q
- [98] F. Ringeisen, J. Derrien, E. Daughy, J. M. Layet, P. Mathiez und F. Salvan, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1** (198), 546
- [99] St. Tosch und H. Neddermeyer, Proceedings of the STM'88, Oxford, wird in *J. Microscopy* **152** (1989) veröffentlicht
- [100] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (1976), John Wiley & Sons, New York, London, Sydney und Toronto
- [101] St. Tosch und H. Neddermeyer, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988), 349
- [102] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabold, J. D. Swalen und. R. J. Wilson, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 1856
- [103] H. Neddermeyer und St. Tosch, *Ultramicroscopy* **25** (1988), 135
- [104] P. Rupieper und H. Neddermeyer, unveröffentlichte Ergebnisse
- [105] H. Neddermeyer und St. Tosch, *Proc. Int. Workshop of Auger Spectroscopy and Electronic Structure*, ed. K. Wandelt (1988) (angenommen).
- [106] Th. Fauster und F. J. Himpsel, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 1** (1983), 1111
- [107] J. M. Nicholls und B. Reihl, *Phys. Rev.* **B 36** (1987), 8071
- [108] H. Neddermeyer, U. Misse und P. Rupieper, *Surface Sci.* **117** (1982), 405
- [109] T. Yokotsuka, S. Kono, S. Suzuki und T. Sagawa, *Surface Sci.* **127** (1983), 35
- [110] J. Cui, S. C. Fain Jr., H. Freimuth und Y. Mutara, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1988), 1794
- [111] W. S. Yang, S. C. Wu und F. Jona, *Surface Sci.* **169** (1986), 383
- [112] R. J. Wilson und S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 2575
- [113] J. E. Demuth, U. Köhler, R. J. Hamers und P. Kaplan, to be published
- [114] F. Wehking, H. Beckermann und R. Niedermayer, *Surface Sci.* **71** (1978), 364
- [115] G. Le Lay, M. Mandeville und R. Kern, *Surface Sci.* **72** (1978), 405

9. Literaturverzeichnis

- [116] S. Kono, K. Higashiyama und T. Sagawa, *Surface Sci.* **165** (1986), 21
- [117] J. Stöhr, R. Jäger, G. Rossi, T. Kendelewicz und I. Lindau, *Surface Sci.* **134** (1983), 813
- [118] Q. Zheng, Z. Zhi und R. Han, *Surface Sci.* **195** (1988), L 173
- [119] E. J. van Loenen, M. Iwami, R. M. Tromp und J. F. van der Veen, *Surface Sci.* **137** (1984), 1
- [120] K. Horika, H. Iwasaki, S. Maruno S. Li und S. Nakamura, *Surface Sci.* **136** (1984), 121
- [121] V. Barone, G. Delre, G. Le Lay und R. Kern, *Surface Sci.* **99** (1980), 223
- [122] Y. Horio und A. Ichimiya, *Surface Sci.* **164** (1985), 589
- [123] E. Vlieg, A. W. Denier van der Gon, J. F. van der Veen, J. E. Macdonald und C. Norris, *Surface Sci.*, zur Veröffentlichung angenommen
- [124] T. L. Porter, C. S. Chang und I. S. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988), 1739
- [125] E. J. Van Loenen, J. E. Demuth, R. M. Tromp und R. J. Hamers. *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 373
- [126] G. Le Lay, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 1** (1983), 354
- [127] S. Hasegawa, H. Daimon und S. Ino. *Surface Sci.* **186** (1987), 138
- [128] D. Bolmont, Ping Chen und C. A. Sebenne, *J. Phys.* **C 14** (1981), 3313
- [129] Y. Terada, T. Yoshizuka und K. Oura, *Surface Sci.* **114** (1982), 65
- [130] R. J. Wilson und S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 369
- [131] J. E. Demuth, E. J. van Loenen, R. M. Tromp und R. J. Hamers, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 6** (1988), 18
- [132] S. Kono, K. Higashiyama, T. Kinoshita, T. Miyahara, H. Kato, H. Oh-sawa, Y. Enta, F. Maeda, Y. Yaegashi, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 1555
- [133] J. M. Nicholls, F. Salvan, B. Reihl, *Phys. Rev.* **B 34** (1986), 2945
- [134] St. Tosch und H. Neddermeyer, *Surface Sci.*, im Druck
- [135] R. Courths, H. Wern, U. Hau, B. Cord, V. Bachelier und S. Hüfner, *J. Phys. F. Met. Phys.* **14** (1984), 1559
- [136] B. A. Eckhardt, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum (1987)
- [137] A. Goldmann, V. Dose und G. Borstel, *Phys. Rev.* **B 32** (1985), 1971
- [138] Q. Zhu, A. Zhang, D. Williams und L. Park, *Surface Sci.* **172** (1986), 433
- [139] M. Hanbücken, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1985)
- [140] E. Daughy, P. Mathiez, F. Salvan, J. M. Layet und J. Derrien, *Surface Sci.* **152/153** (1985), 1239

9. Literaturverzeichnis

- [141] H. Dallaporta und A. Cros, *Surface Sci.* **178** (1986), 64
- [142] G. Rossi, T. Kendelewicz, I. Lindau und E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1** (1983), 987
- [143] I. Abbati und M. Grioni, *J. Vac. Sci. Technol.* **19** (1981), 631
- [144] R. J. Wilson, S. Chiang und F. Salvan, zur Veröffentlichung an *Phys. Rev. B* eingereicht
- [145] R. J. Wilson und S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 2329
- [146] J. E. Northup, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 683
- [147] W. S. Yang, R. G. Zhao und S. C. Whu, to be published
- [148] S. Doniach, K. K. Chin, I. Lindau und W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 591
- [149] S.-H. Chou, A. J. Freeman, S. Grigoras, T. M. Gentle, B. Delley und E. Wimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987), 1880
- [150] F. Salvan, A. Cros und J. Derrien, *J. Phys. Lett.* **41** (1980), L337
- [151] U.A. Ditzinger, Ch. Lunau, B. Schieweck, St. Tosch und H. Neddermeyer, *Surface Sci.*, zur Veröffentlichung angenommen
- [152] B. Z. Olshanetsky und A.A. Shklyaev, *Surface Sci.* **67** (1973), 581
- [153] Y. Ishikawa, Y. Hosokawa, I. Hamaguchi und T. Ichinokawa, *Surface Sci.* **187** (1987), L606
- [154] T. Ichinokawa, H. Ampo, S. Miura und A. Tamura, *Phys. Rev. B* **31** (1985), 5183
- [155] E. J. van Loenen, D. Dijkamp und A. J. Hoeven, *Proceedings of the STM'88, Oxford* (1988), wird in *J. Microscopy* **152** (1989) veröffentlicht
- [156] St. Tosch und H. Neddermeyer, *Proceedings of the STM'88, Oxford* (1988), wird in *J. Microscopy* **152** (1989) veröffentlicht
- [157] H. Neddermeyer und St. Tosch, *Phys. Rev. B* **38** (1988), 5784
- [158] Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6** (1988), 478
- [159] D. Badt, A. Brodde, H. Neddermeyer und St. Tosch, unveröffentlichte Ergebnisse
- [160] H. Neddermeyer, St. Tosch und A. Brodde, in "Fortschrittliche REM-Analyse in der Hochtechnologie- Werkstatt-Forschung, Schadensanalyse, Qualitätssicherung", ed. by Deutscher Verband für Materialforschung Berlin (1988), S. 9.

10. Veröffentlichungen der Ergebnisse

Die Publikationen sind chronologisch aufgeführt.

- St. Tosch, Vakuum-Tunneleffekt-Mikroskopie an Oberflächen, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1985
- Th. Berghaus, H. Neddermeyer and St. Tosch, A scanning tunneling microscope for the investigation of the growth of metal films on semiconductor surfaces, IBM J. Res. Develop. **30** (1986), 520
- Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer and St. Tosch, STM observation of a new reconstruction of narrow Si(111) terraces, Surface Sci. **181** (1987), 340
- Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer and St. Tosch, Scanning tunneling microscopy on Si(112), Surface Sci. **184** (1987), 273
- Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer and St. Tosch, Scanning tunneling microscope and spectroscopy of 7x7 reconstructed Si(111) surfaces containing defects, Surface Sci. **193**, 235 (1988).
- Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer and St. Tosch, Reconstruction on rows and steps of Si(112) and Si(223), J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 478
- Th. Berghaus, A. Brodde, H. Neddermeyer and St. Tosch, On the interpretation of current images in scanning tunneling spectroscopy of Si(111)7x7, J. Vac. Sci. Technol. **A 6** (1988), 483
- H. Neddermeyer and St. Tosch, Scanning tunneling spectroscopy on Si, Ultramicroscopy **25** (1988), 135
- St. Tosch and H. Neddermeyer, Scanning tunneling microscopy on Ag/Si(111), Extended abstract in Proc. 3S'88, ed. by P. Varga and G. Betz, TU Wien, Institut für Allgemeine Physik (1988) p. 29.
- H. Neddermeyer, St. Tosch und A. Brodde, Raster-Tunnelmikroskopie an Metall- und Halbleiteroberflächen in "Fortschrittliche REM-Analyse in der Hochtechnologie- Werkstatt-Forschung, Schadensanalyse, Qualitätssicherung", ed. by Deutscher Verband für Materialforschung Berlin (1988), p. 9.
- H. Neddermeyer and St. Tosch, Scanning tunneling microscopy and spectroscopic imaging, J. Microscopie Spectr. Electr. **13** (1988), 265
- St. Tosch and H. Neddermeyer, Initial stage of Ag condensation on Si(111)7x7, Phys. Rev. Lett. **61** (1988), 349

9. Literaturverzeichnis

- H. Neddermeyer and St. Tosch, Atomic nature of reconstructed Si(110), Phys. Rev. B **38** (1988), 5784
- Ph. Dumas, A. Humbert, G. Mathieu, P. Mathiez, C. Mouttet, R. Rolland, F. Salvan, F. Thibaudau and St. Tosch, Structure of the Au/Si(111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy, Physica Scripta, **38** (1988), 244
- St. Tosch and H. Neddermeyer, Nucleation and growth of Cu and Ag on Si(111)7x7, J. Microscopy (angenommen)
- H. Neddermeyer and St. Tosch, Scanning tunnelling microscopy on reconstructed Si(110), J. Microscopy (angenommen).
- A. Brodde, St. Tosch and H. Neddermeyer, Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of Cu(111) and Au(111), J. Microscopy (angenommen).
- U.A. Ditzinger, Ch. Lunau, B. Schieweck, St. Tosch and H. Neddermeyer, Photoemission from K/Si(111)7x7 and Cs/Si(111)7x7, Surface Sci. (angenommen)
- St. Tosch and H. Neddermeyer, Nucleation of Cu on Si(111)7x7 and atomic structure of the Cu/Si(111) interface, Surface Sci. (angenommen)
- H. Neddermeyer and St. Tosch, Photoemission and scanning tunneling microscopy, Proc. Int. Workshop of Auger Spectroscopy and Electronic Structure, ed. K. Wandelt (1988) (angenommen).

11. Anhang: Weitere STM-Ergebnisse

Im Verlauf der Experimente entstanden weitere Ergebnisse, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würden. Die Motivation war einerseits, die Leistungsfähigkeit des STMs an unterschiedlichen Systemen zu erproben, andererseits eine Ergänzung der beschriebenen Messungen.

11.1 Kondensation von K auf Si(111)7x7 RT

Die Messungen an diesem System sind als Ergänzung zu ARUPS-Messungen entstanden. Darüber hinaus ist der Vergleich des Verhaltens dieses reaktiven Alkalimetalls mit den oben diskutierten Edelmetallkondensaten interessant. Es wurde bei RT auf die saubere Si(111)7x7-Fläche aufgedampft. Da eine Schichtdickenkontrolle in situ nicht möglich war, wurde auf in einer anderen Apparatur erprobte Heizstromwerte für die Kaliumquellen zurückgegriffen. Die Aufdampfmenge wurde so gewählt, daß in LEED die 7x7-Überstrukturreflexe noch schwach sichtbar waren. Weitere experimentelle Probleme sind die rasche Oxidation oder Adsorption anderer Restgasmoleküle, die sowohl in der hohen Reaktivität der Grenzschicht als auch in der schwierigen Verdampfung von K liegen. Deshalb wurden die Proben wenige Minuten nach der Präparation in das STM eingesetzt, auch wenn die größere thermische Drift die CCTs verzerrte.

Die Kondensation von K-Submonolagenfilmen auf Metallen oder Halbleitern ist mit dem Transfer des s-Elektrons und Polarisation des Alkalimetalls verbunden, die zu einer Verringerung der Austrittsarbeit führen. Im Gegensatz zu den Edelmetallkondensaten erwartet man eine Dehybridisierung von Si-Bindungen, wodurch in LEED eine Schwächung der 7x7-Reflexe schon bei sehr geringen Aufdampfmengen stattfindet. Abb. 11.1 zeigt die CCT für die unbesetzten Zustände ($U = +2\text{V}$, für $U = -2\text{V}$ ist die CCT ähnlich). Auffallend ist,

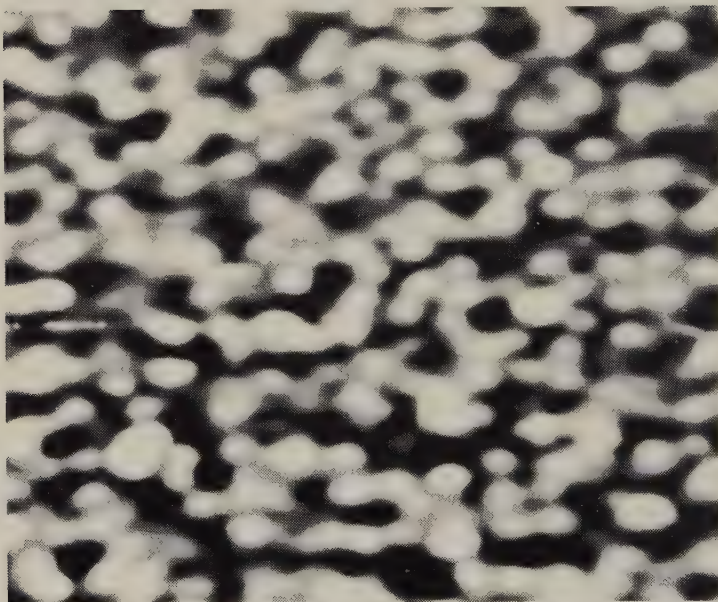


Abb. 11.1 CCT von K/Si(111)7x7. $U = +2\text{V}$.

daß die erhabenen Strukturen zufällig über die Oberfläche verteilt erscheinen. Ein Vergleich mit der CCT der sauberen Si-Fläche zeigt aber, daß sich die 7x7-Struktur lokal nachweisen läßt. Neben den charakteristischen Vertiefungen durch die CHs, die an vielen Stellen beobachtet werden können, befinden sich auch etliche der erhabenen Strukturen an den Positionen der Adatome. Andere erhabene Stellen findet man an Orten, die nicht mit denen von Adatomen übereinstimmen. Offensichtlich kondensieren die K-Atome sehr ungeordnet auf der 7x7-Struktur.

Eine genauere Analyse zeigt, daß der überwiegende Teil der sichtbaren unbedeckten Adatome um die CHs angeordnet ist, womit K auf den inneren Adatomen der Elementarzellenhälften bevorzugt zu kondensieren scheint, analog zu den Ag- und Cu-Kondensaten. Qualitativ kann man die Vertiefungen in

11.2 Atomare Struktur der Si(110)-Rekonstruktion

der CCT aus dem erwähnten Ladungstransfer der K 4s-Elektronen verstehen. Desweiteren führt die Oberflächenreaktion des K auch zum Aufbrechen der 7x7-Bindungen. Dies bestätigten ARUPS-Messungen, die ein Verschwinden der metallischen Adatomzustände schon bei geringeren Bedeckungen zeigen [151].

11.2 Atomare Struktur der Si(110)-Rekonstruktion

Im Gegensatz zu der Si(100)- und Si(111)-Fläche sind nur wenige Arbeiten über rekonstruiertes Si(110) bekannt. Ein Grund ist, neben der unbedeutenden technischen Anwendung, die Kompliziertheit der Oberfläche. So wurden 4x5-, 2x1-, 5x1- und 16x2-Strukturen in LEED beobachtet [152,153]. Überraschenderweise fanden Ichinokawa et al. [154], daß die saubere Si(110)-Oberfläche als 16x2-Struktur rekonstruiert, während die anderen genannten Rekonstruktionen durch Ni-Kontamination (weniger als 1% an der Oberfläche) induziert sind (STM-Messungen der 16x2 siehe [155]). Bei den untersuchten Si(110)-Proben handelt es sich um p-dotierte Wafer (Bor-dotiert $6\Omega\text{cm}$). Die Präparation entspricht der für die Si(111)-Wafer verwendeten, die Heiztemperatur beträgt ca. 1100°C . Danach enthält das LEED-Bild 4x5-Strukturreflexe; die intensivsten Reflexe zeigen eine übergeordnete 2x1-Rekonstruktion [156]. Da eine Analyse auf Ni-Kontamination mit dem derzeitigen Analyseverfahren nicht möglich ist, kann diese nicht absolut ausgeschlossen werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß bei den identisch präparierten Si(111)-Proben die dort mögliche Ni-induzierte $\sqrt{19}\times\sqrt{19}R23.4^\circ$ -Rekonstruktion nie beobachtet wurde. Ebenso ergab ein Umbau der Elektronenstrahlheizung, der Ni-Quellen (z.B. Edelstahl) in der Umgebung von Probe und Filament ausschließt, kein abweichendes Ergebnis. Zudem wird in [153] eine abweichende Heiztemperatur angegeben, so daß die Unterschiede durch die Präparation zustande gekommen sein können.

Abb. 11.2 zeigt eine CCT für besetzte Zustände der Si(110). Charakteristisch sind die Reihenstrukturen in $[\bar{1}10]$ -Richtung und monoatomare Stufen ($1.9\text{ \AA}$ hoch) im Abstand von einigen hundert $\text{\AA}$. Die Stufen weisen keine ausgezeich-

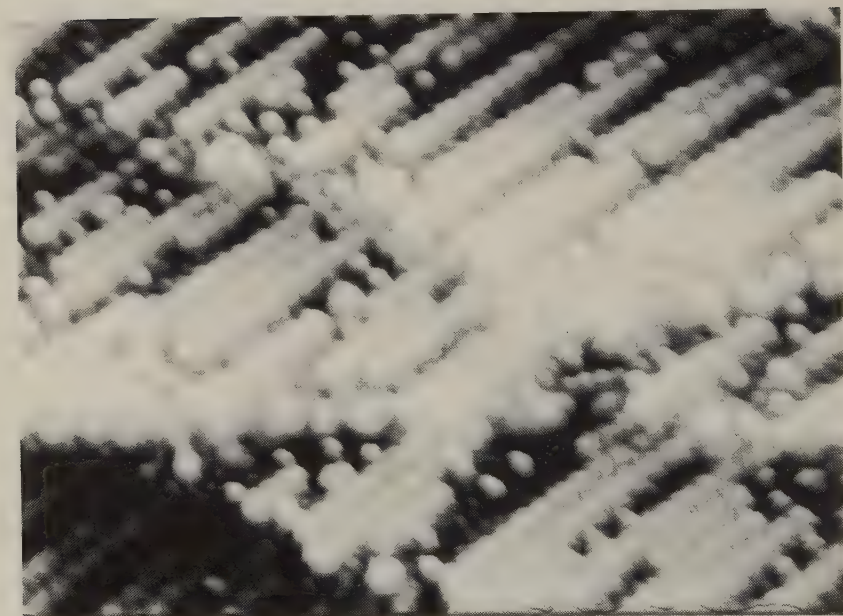


Abb. 11.2 $300 \times 400 \text{ \AA}^2$ große CCT der Si(110), $U = -2 \text{ V}$, $I = 2 \text{ nA}$.

nete kristallographische Richtung auf. Die große Anzahl von Defekten ist überraschend und mag z.T. damit zusammenhängen, daß die Probe nicht völlig gleichmäßig aufgeheizt werden konnte. Die Reihenstrukturen zeigen eine statistisch variierende Länge und sind oft durch Rinnen unterbrochen, die eine mit den Reihen übereinstimmende Breite haben. Erwähnenswert ist, daß die Reihen von oben betrachtet nicht über die Stufen fortgesetzt werden, sondern soweit auflösbar, lateral um eine monoatomare Stufe (ca. $2 \text{ \AA}$) verschoben sind. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zur 16×2 -Rekonstruktion; diese soll mit dem Auftreten und der Richtung von Stufen verknüpft sein [153].

Die einzelnen Reihen bestehen aus V-förmigen Strukturen, die alternierend angeordnet sind. Die Elementarzellen entsprechen einer 2×5 -Rekonstruktion [157]. Ein ähnliche fünffache Periodizität entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung konnte auf einer

11.2 Atomare Struktur der Si(110)-Rekonstruktion

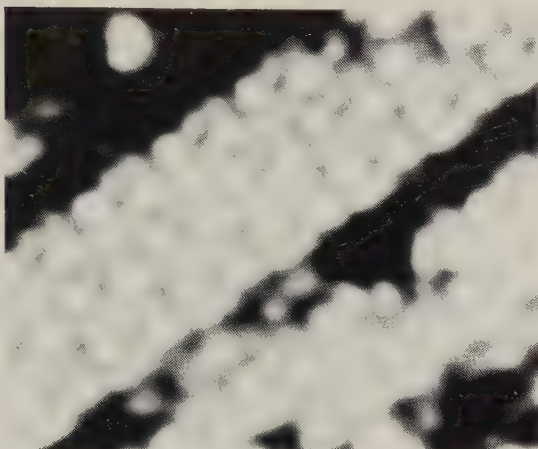


Abb. 11.3 Hochaufgelöste CCT der Si(110) für $U = +1 \text{ V}$ und $I = 2 \text{ nA}$. Die Fläche beträgt $90 \times 120 \text{ \AA}^2$.

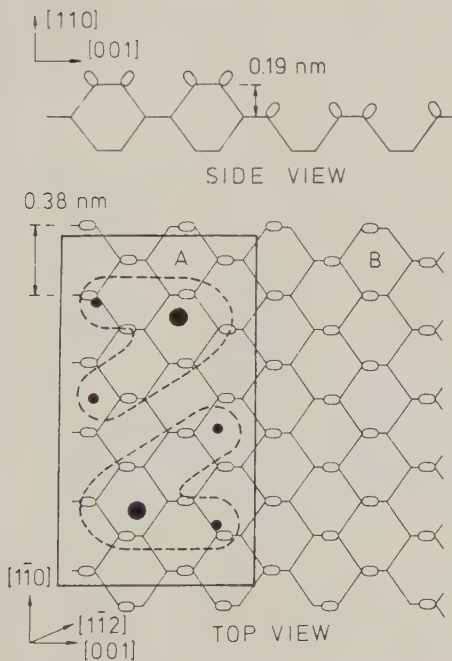


Abb. 11.4

Seitenansicht und Aufsicht der DBs der idealen Si(110); die erhabenen Strukturen in den CCTs sind als volle Kreise gekennzeichnet [156].

11.3 Hochaufgelöste Messungen an Au(111)

Si(223)-Fläche beobachtet werden [158]. Die Tatsache, daß in LEED eine vierfache Translationssymmetrie normal zu den Reihen auftritt, kann durch eine Gruppierung der Reihen in der [001]-Richtung erklärt werden. Die Orientierung der V-Strukturen in Paaren zeigt oft eine Verdopplung der Periodizität in dieser Richtung. Messungen mit entgegengesetzter Polarität und kleinen Spannungen zeigen weitere Einzelheiten der V's. Während bei den besetzten Zuständen nur strukturlose V's beobachtet wurden, sind bei den unbesetzten Zuständen einzelne erhabene Unterstrukturen sichtbar (Abb. 11.3). Es sei erwähnt, daß neuere Messungen [159] ähnliche Strukturen auch bei den besetzten Zuständen zeigen, so daß die laterale Auflösung in den dargestellten CCTs möglicherweise polaritätsabhängig ist.

Ein Vergleich mit dem idealen Si(110)-Gitter in Abb. 11.4 macht offensichtlich, daß die beobachteten atomaren Strukturen nicht als Formierung von Dimeren oder Adatomen erklärt werden können, da sie nicht direkt mit dem Gitter korrelierbar sind. Das bedeutet, daß diese Rekonstruktion mit größeren lateralen Verschiebungen der Oberflächenatome zusammenhängt, deren Anordnung wesentlich von den unteren Lagen abweicht. Außerdem müssen die erhabenen Strukturen nicht zwingend mit Atompositionen übereinstimmen, wie es z.B. bei den 7x7-Adatomen der Fall ist. Insofern lassen sich zwar die Bausteine der 2x5-Rekonstruktion erkennen, aber ein exaktes atomares Modell läßt sich nicht unmittelbar aus den CCTs ableiten.

11.3 Hochaufgelöste Messungen an Au(111)

Die Experimente an einem rauen Au(111)-Kristall demonstrieren deutlich, welche Auflösung mit dem (verwendeten) STM bei geeigneter Spitzenpräparation erreichbar ist. Die Präparation erfolgte durch mehrmaligen Beschuß mit Edelsonen und Heizen auf ca. 700°C. Da frühere Messungen an dieser Probe nur atomare Stufen zeigten [160], ohne daß einzelne Au-Atome aufgelöst werden konnten, wurde hier eine einkristalline W(111)-Spitze verwendet. Der vordere Teil von Spitzen mit dieser Orientierung verbreitert sich im Gegensatz zu

11.3 Hochaufgelöste Messungen an Au(111)



Abb. 11.5 CCT einer rauhen Au(111)-Fläche. Der Ausschnitt zeigt einen $600 \times 500 \text{ \AA}^2$ großen Bereich, die mittlere Stufenbreite beträgt $80 \text{ \AA}$. ($U = 200 \text{ mV}$, $I = 2 \text{ nA}$).

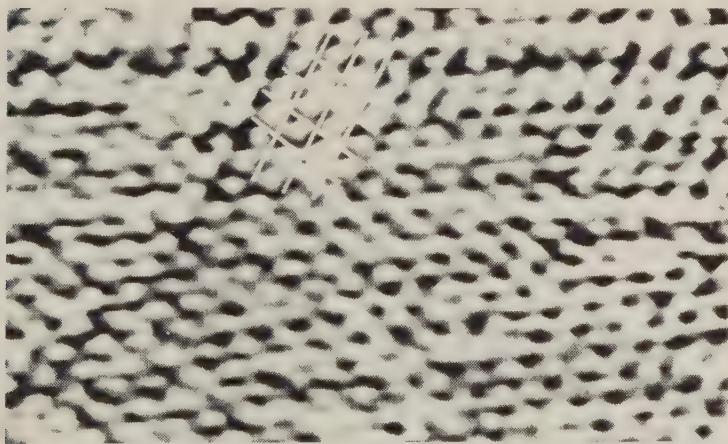


Abb. 11.6 Hochaufgelöste CCT einer Stufe, bei dem die einzelnen Au-Atome erkennbar sind. ($U = 40 \text{ mV}$, $I = 4 \text{ nA}$), die Fläche beträgt $70 \times 50 \text{ \AA}^2$. Für jede Rasterzeile wurde die Drift gesondert berechnet.

11.3 Hochaufgelöste Messungen an Au(111)

W(110)-Spitzen beim lokalen Erhitzen nicht.

Die CCT-Messung über einen größeren Bereich in Abb. 11.5 vermittelt einen Eindruck von der Rauigkeit der Oberfläche. Man beobachtet das häufige Auftreten von Stufen mit einer Breite zwischen 30 und 100 Å. Zu diesem Zeitpunkt war mit der [111]-orientierten Spitze keine atomare Auflösung möglich. Erst die Einschränkung des Rasterbereichs auf eine Stufe und längeres Rastern bei erhöhter Spannung und erhöhtem Strom führten zu einer Spitze, die einzelne Au-Atome auflöste. Auch wenn die Spitze sehr instabil war und nur geringe Rastergeschwindigkeiten ($< 50 \text{ Å/s}$) zuließ, konnte das Au(111)-Oberflächengitter eindeutig identifiziert werden (Abb. 11.6). Die Unebenheit der Oberfläche hängt entweder mit Instabilitäten und Rauschen während der Messung zusammen oder kann aus der Relaxation von Oberflächenatomen oder auftretenden Stapelfehlern verstanden werden. Jedoch sind weitere Messungen erforderlich, Spitzeneffekte hier auszugrenzen. Die Gesamtkorrugation beträgt ca. 0.2 Å . Gründe für diese erstaunlich hohe Korrugation wurden schon in Kap. 4.2.3 diskutiert und hängen möglicherweise u.a. mit dem Transfer von Au-Atomen an die Spitze während der Spitzenpräparation zusammen.

Diese drei Beispiele zeigen einerseits, welche lokale Auflösung mit dem STM erreichbar ist, andererseits, daß zukünftigen Entwicklungen es wahrscheinlich zu einem unentbehrlichem Werkzeug zur atomar aufgelösten Struktur- und chemischen Analyse machen werden.

Lebenslauf:

Name: Stephan Tosch

Geburtstag: 7. August 1960

Geburtsort: Elisabethkrankenhaus in Essen

Familienstand: ledig

Schulbildung:

1966-1970: Grundschule, Georgschule in Essen

1970-1979: Stadtwaldgymnasium in Essen

Juni 1979: Abschluß Abitur

Hochschulausbildung:

Okt. 1979: Beginn des Physikstudiums an der Ruhr-Universität Bochum

Juni 1982: Vordiplom

Okt. 1983: Beginn der Diplomarbeit in experimenteller Festkörperphysik

Juli 1985: Abschluß des Studiums als Diplom-Physiker

Beruflicher Werdegang:

Seit Juli 1985 als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Neddermeyer tätig

Danken möchte ich

Prof. Dr. Henning Neddermeyer für die wirklich interessante Aufgabenstellung und die unterstützende Betreuung,

Dr. Thomas Berghaus für die effiziente und erfolgreich ergänzende Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Apparatur,

Herrn cand. phys. Heino Wengelnik für die Herstellung von Tunnelspitzen, die eine hohe Trefferquote erlaubten,

Frau Gisela Hackel für die unzähligen Filmentwicklungen und Fotoarbeiten von denen hier nur ein Bruchteil gezeigt werden konnte,

Frau Dipl.-Bibl. Claudia Henkel und Herrn Dipl.-Phys. Achim Brodde für das Redigieren des Manuskripts,

allen anderen Mitgliedern der AG 4 für eine kreative Arbeitsatmosphäre und viele fruchtbare Diskussionen,

sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die Finanzierung von Projekt und Arbeitsstelle.

